

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Filip Bila

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Primjena vakuumske membrane pri obradi
otpadne vode tekstilne industrije

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Slaven Dobrović, dipl. ing.

Student:

Filip Bila

Zagreb, 2016.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Slavenu Dobroviću na stručnoj pomoći i ustupljenom vremenu tijekom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem i asistentici Maji Zebić Avdičević na pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dijela diplomskog rada.

Filip Bila



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomске ispite
Povjerenstvo za diplomске ispite studija strojarstva za smjerove:
procesno-energetski, konstrukcijski, brodstrojarski i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: Filip Bila

Mat. br.: 0035194397

Naslov rada na
hrvatskom jeziku:

**Primjena vakuumske membrane pri obradi otpadne vode tekstilne
industrije**

Naslov rada na
engleskom jeziku:

**Application of vacuum membrane in the treatment of textile
wastewater**

Opis zadatka:

Tekstilna je industrija karakteristična po visokoj potrošnji vode i kemikalija, a otpadna voda iz proizvodnog procesa pripada kategoriji najjače onečišćenih otpadnih voda unutar cijelog industrijskog sektora. Otpadna voda tekstilne industrije sadrži bojila, veliku količinu suspendiranih tvari, visoke je temperature, visoke je mutnoće i pH vrijednosti, te sadrži visoku koncentraciju organskih tvari i anorganskih soli. Usljed sve strožih propisa, pročišćavanje otpadne vode iz procesa bojenja tekstila je obavezno i važno za daljnji rad i razvoj tekstilne industrije.

Membranske se tehnologije sve češće primjenjuju u procesima pročišćavanja otpadnih voda. One pripadaju skupini tehnologija prvog izbora pri obradi vode jer primjena membranskog materijala definirane veličine pora omogućuje separaciju pojedinih komponenti i dobivanje produkta željene kvalitete. Primjena membranskog sustava za obradu vode redovito je popraćena u većoj ili manjoj mjeri pojavom čepjenja membrana uslijed prisustva organskih, anorganskih i koloidnih tvari kao i krutih čestica u sustavu.

U teorijskom dijelu ovog rada potrebno je obraditi sastav i osnovne karakteristike uzorka otpadne vode tekstilne industrije te prikazati osnovne membranskih separacijskih postupaka obrade voda, kao i postupke predtretmana membranskoj filtraciji.

U eksperimentalnom dijelu potrebno je ispitati:

- učinkovitost uklanjanja suspendiranih i organskih tvari iz otpadne vode tekstilne industrije primjenom polimerne vakuumske membrane u obliku šupljikavih vlaknaca sa i bez dodatka magnezijevog klorida kao koagulanta;
- inicijalnu permeabilnost membrane te promjenu protoka otpadne vode koji podrazumijeva mjerenje promjene protoka filtrata i transmembranskog tlaka pri odgovarajućem opterećenju;
- karakteristike vakuumske membrane prilikom separacije uz dodatak koagulanta i bez dodatka koagulanta.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

5. svibnja 2016.

Rok predaje rada:

7. srpnja 2016.

Predviđeni datumi obrane:

13., 14. i 15. srpnja 2016.

Zadatak zadao:

Predsjednica Povjerenstva:


Izv. prof. dr. sc. Slaven Dobrović


Prof. dr. sc. Tanja Jurčević Lulić

SADRŽAJ

SADRŽAJ.....	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	V
POPIS OZNAKA.....	VI
SAŽETAK.....	VII
SUMMARY	VIII
1. UVOD	1
2. PROCESI U TEKSTILNOJ INDUSTRIJI	3
2.1 POSTUPCI OBRADJE TEKSTILA	4
2.1.1 BIJELJENJE.....	4
2.1.2 MERCERIZACIJA	5
2.1.3 BOJANJE.....	7
2.2 OTPADNA VODA IZ PROCESA BOJANJA.....	10
2.3. OBRADA OTPADNIH VODA.....	11
3. MEMBRANSKE TEHNOLOGIJE	13
3.1 PREDNOSTI I NEDOSTACI MEMBRANSKIH TEHNOLOGIJA	14
3.2 PARAMETRI MEMBRANSKOG PROCESA	14
3.3 PODJELA MEMBRANSKIH SEPARACIJSKIH PROCESA.....	16
3.3.1 MIKROFILTRACIJA.....	16
3.3.2 ULTRAFILTRACIJA	17
3.3.3 NANOFILTRACIJA	17
3.3.4 REVERZNA OSMOZA.....	17
3.4 KOAGULACIJA-FLOKULACIJA	17
4. PREGLED POSTOJEĆEG STANJA U POGONU „DORADE“	19
4.1 POSTUPCI OBRADJE PAMUKA U POGONU „DORADE“	19
4.1.1 POSTUPAK MERCERIZACIJE U POGONU „DORADE“	19
4.1.2 POSTUPAK BIJELJENJA U POGONU „DORADE“	19
4.1.3 POSTUPAK BOJANJA U POGONU „DORADE“	20
4.1.4 POSTUPAK NAKNADNE OBRADJE U POGONU „DORADE“	21
4.2 OPIS POSTOJEĆEG SUSTAVA ZA OBRADU OTPADNIH VODA	22
4.2.1 KARAKTERIZACIJA OTPADNIH VODA POGONA „DORADE“	22
5. MATERIJALI I METODE.....	24
5.1 LABORATORIJSKI UF/MF UREĐAJ S VAKUUMSKOM MEMBRANOM	24
5.2 LABORATORIJSKI ANALITIČKI UREĐAJI	29
5.3 UZORCI OTPADNE VODE	32
5.4 POSTUPCI I UVJETI RADA.....	32
5.4.1 UF/MF POKUSI.....	32
5.4.2 PRIMJENA KOAGULACIJE KAO PREDTRETMANA UF/MF	33

6. REZULTATI I RASPRAVA	36
6.1 ODREĐIVANJE PERMEABILNOSTI VAKUUMSKE UF/MF MEMBRANE	36
6.2 ISPITIVANJE S VODOM IZ EGALIZACIJSKOG BAZENA: UZORAK A.....	38
6.2.1 OBRADA OTPADNE VODE UF/MF POSTUPKOM	38
6.2.2 OBRADA OTPADNE VODE PRIMJENOM KOAGULACIJE I UF/MF POSTUPKA	40
6.2.2.1 Određivanje optimalne doze koagulanta za uzorak A	40
6.2.2.2 UF/MF pokus	41
6.2.3 UČINKOVITOST SEPARACIJE NAKON UF/MF I KOAGULACIJE.....	43
6.2.4 PERMEABILNOST MEMBRANE NAKON POKUSA S UZORKOM A	45
6.3 ISPITIVANJE S VODOM IZ EGALIZACIJSKOG BAZENA: UZORAK B.....	46
6.3.1 OBRADA OTPADNE VODE UF/MF POSTUPKOM	46
6.3.2 OBRADA OTPADNE VODE PRIMJENOM KOAGULACIJE I UF/MF POSTUPKA	48
6.3.2.1 Određivanje optimalne doze koagulanta za uzorak B	48
6.3.2.2 UF/MF pokus	49
6.3.3 UČINKOVITOST SEPARACIJE NAKON UF/MF I KOAGULACIJE.....	51
6.3.4 PERMEABILNOST MEMBRANE NAKON POKUSA S UZORKOM B.....	53
7. ZAKLJUČAK.....	54
LITERATURA.....	55
PRILOZI	57

POPIS SLIKA

Slika 1.	Shematski prikaz procesa u tekstilnoj industriji [2]	3
Slika 2.	Shema procesa mercerizacije sa regeneracijom NaOH [5]	6
Slika 3.	Bojila [7].....	8
Slika 4.	Spiralni, ravni keramički i filter sa šupljim vlaknima [9] [10] [11]	13
Slika 5.	Mehanizmi blokiranja pora [12]	14
Slika 6.	Parametri membranskog procesa na primjeru izravne filtracije [12]	15
Slika 7.	Propusnost membrana za pojedine tvari [13].....	16
Slika 8.	Proces koagulacije-flokulacije [15]	18
Slika 9.	Shematski prikaz pojedinih faza u procesu predobrade tekstila bijeljenjem	20
Slika 10.	Shematski prikaz pojedinih faza u procesu naknadne obrade nakon bojanja.....	21
Slika 11.	Laboratorijski uređaj sa UF/MF vakuumskom membranom	25
Slika 12.	Shema C-mem sustava	25
Slika 13.	C-mem vakuumaska membrana	26
Slika 14.	Membranska filtracija na principu "izvana -unutra".....	27
Slika 15.	Pumpa.....	27
Slika 16.	Puhalo zraka	28
Slika 17.	Mjerač protoka	28
Slika 18.	PLC Siemens Simatic.....	29
Slika 19.	Mjerenje pH vrijednosti.....	29
Slika 20.	Turbidimetar.....	30
Slika 21.	Konduktometar	30
Slika 22.	Uređaj za mjerenje vrijednosti NPOC-a (TOC-a)	31
Slika 23.	Spektrofotometar	31
Slika 24.	Rezultati jar testa za uzorak otpadne vode A.....	33
Slika 25.	Rezultati jar testa za uzorak otpadne vode B.....	34
Slika 26.	Permeabilnost membrane s obzirom na demineraliziranu vodu.....	36
Slika 27.	Promjena protoka i TMP-a u pokusu sa demineraliziranom vodom	37
Slika 28.	Promjena fluksa i permeabilnosti s obzirom na demineraliziranu vodu	37
Slika 29.	Protok i TMP uzorka A sirove otpadne vode.....	38
Slika 30.	Promjena fluksa i permeabilnosti sirove otpadne vode (uzorak A).....	39
Slika 31.	Promjena i normalizirane vrijednosti permeabilnosti za uzorak A sirove otpadne vode	39
Slika 32.	Stupanj separacije boje prilikom određivanja optimalne koncentracije koagulant	40
Slika 33.	Stupanj separacije NPOC-a prilikom određivanja optimalne koncentracije koagulant	41
Slika 34.	Protok i TMP za uzorak A s koagulantom.....	42
Slika 35.	Permeabilnost i fluks za uzorak A s koagulantom.....	42
Slika 36.	Promjena i normalizirane vrijednosti permeabilnosti membrane za uzorak A s koagulantom.....	43
Slika 37.	Usporedba uklonjenih vrijednosti NPOC, mutnoće, TSS i boje uzorka otpadne vode A.....	45

Slika 38.	Permeabilnost s obzirom na demineraliziranu vodu prije i nakon pokusa s uzorkom A	45
Slika 39.	Promjena protoka i TMP-a za uzorak B otpadne vode.....	46
Slika 40.	Promjena permeabilnost i fluksa tijekom ciklusa za uzorak B otpadne vode.....	47
Slika 41.	Promjena i normalizirane vrijednosti permeabilnosti za uzorak B otpadne vode	47
Slika 42.	Stupanj separacije boje prilikom određivanja optimalne koncentracije koagulanta za uzorak B.....	48
Slika 43.	Stupanj separacije NPOC-a prilikom određivanja koncentracije koagulanta za uzorak B otpadne vode	49
Slika 44.	Vrijednosti protoka i TMP-a za uzorak B s koagulantom	50
Slika 45.	Permeabilnost i fluks za uzorak otpadne vode B s koagulantom	50
Slika 46.	Normalizacija permeabilnosti za uzorak B otpadne vode s koagulantom	51
Slika 47.	Usporedba vrijednosti NPOC, mutnoće, TSS i boje s i bez predobrade koagulantom.....	52
Slika 48.	Permeabilnost u odnosu na demineraliziranu vodu nakon pokusa s uzorcima A i B	53

POPIS TABLICA

Tablica 1. Otpadne tvari koje nastaju u pojedinim fazama obrade pamuka [3].....	4
Tablica 2. Vrijednosti pojedinih parametara vode nakon mokre obrade raznih vlakana [2]	4
Tablica 3. Potrošnja kemikalija u procesu bijeljenja [4]	5
Tablica 4. Potrošnja pomoćnih kemikalija u procesu bojanja [4]	7
Tablica 5. Primjena bojila u ovisnosti o vrsti tkanine [4]	8
Tablica 6. Najčešće korištene pomoćne tvari pri bojenju tekstila [2]	9
Tablica 7. Postotak neiskorištenog bojila ovisno o vrsti tkanine i vrsti bojila [4]	9
Tablica 8. Karakteristike otpadne vode iz procesa bojanja [2]	10
Tablica 9. Godišnja potrošnja kemikalija sa najvišom potrošnjom (podaci za 1998. godinu) .	22
Tablica 10. Analiza zbirnih otpadnih voda, Laboratorij za ispitivanje voda Andrija Štampar, Zagreb, 2012.....	23
Tablica 11 . Karakteristike C-mem membrane	26
Tablica 12. Specifikacije mjerača protoka GEMU E-modul 3021 25D.....	28
Tablica 13. Vrijednosti ispitanih parametara uzoraka A i B otpadne vode	32
Tablica 14. Odvaga za svaku od doza $MgCl_2$	34
Tablica 15. Rezultati provedenog jar testa uzorka otpadne vode A	40
Tablica 16. Pad permeabilnosti membrane nakon pokusa sa uzorkom A otpadne vode	43
Tablica 17. Rezultati ispitanih vrijednosti nakon pokusa sa uzorkom A	44
Tablica 18. Vrijednosti permeabilnosti R^2 prije i nakon pokusa sa uzorkom A.....	46
Tablica 19. Rezltati provedenog jar testa na uzorku B otpadne vode	48
Tablica 20. Pad permeabilnosti nakon ciklusa sa otpadnom vodom uzorka B.....	51
Tablica 21. Ispitane vrijednosti tijekom pokusa sa uzorkom B otpadne vode.....	52
Tablica 22. Vrijednosti permeabilnosti i R^2 prije i nakon pokusa sa uzorkom B	53

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
$A_{(\lambda)}$	-	apsorbancija na valnoj duljini
A_m	m^2	površina membrane
c_p	$mol\ m^{-3}$	koncentracija tvari u izlaznoj vodi
c_u	$mol\ m^{-3}$	koncentracija tvari u ulaznoj vodi
J_p	$L\ h^{-1}\ m^{-2}$	fluks
L_p	$L\ h^{-1}\ m^{-2}\ bar^{-1}$	permeabilnost membrane
L_p/L_{p0}	-	normalizirana permeabilnost
$m\ (MgCl_2)$	g	masa magnezijevog klorida
$m\ (MgCl_2)_{teh}$	g	masa tehničkog magnezijevog klorida
p_i	bar	tlak na izlazu iz membrane
p_u	bar	tlak na ulazu u membranu
Q_i	$L\ h^{-1}$	protok na izlazu iz membrane
Q_p	$L\ h^{-1}$	protok permeata
Q_u	$L\ h^{-1}$	protok na ulazu u membranu
R	%	faktor zadržavanja
TMP	bar	transmembranski tlak
V_{ov}	m^3	volumen otpadne vode
$w\ (MgCl_2)$	-	maseni udio magnezijevog klorida u smijesi
Y	-	faktor konverzije
$\gamma\ (MgCl_2)$	$g\ L^{-1}$	masena koncentracija magnezijevog klorida u smijesi

SAŽETAK

U ovom radu obrađena su dva uzorka otpadne vode iz pogona „Dorade“ tvornice konca Unitas d.d. iz Zagreba. Oba uzorka su iz egalizacijskog bazena toplih struja. Obrada uzoraka otpadne vode provedena je polimernom UF/MF vakuumskom membranom C-mem u obliku šupljih vlaknaca. Parametri membrane koji su mjereni: protok, tlak, fluks (volumen po površini u vremenu) i permeabilnost membrane. Određivanje permeabilnosti membrane s obzirom na demineraliziranu vodu provedena je prije i nakon svakog od pokusa s oba uzorka bez dodatka i nakon dodatka koagulanta. Kao koagulant je korišten magnezijev klorid.

Ključne riječi: tekstilna industrija, otpadne vode, membranske tehnologije

SUMMARY

In this thesis are treated two samples of wastewater from thread factory Unitas d.d. section „Dorade“. Both samples are from hot wastestream. Samples of wastewaters are treated with polymer UF/MF hollow fibre vacuum membrane C-mem. Measure membrane parameters are: flow, pressure, flux (volume in area and time) and permeability. Determination of membrane permeability compared to demineralized water are implemented before and after every experiments with both samples with or without coagulant. Magnesium chloride is used as coagulant.

Key words: textile industry, wastewater, membrane technology

1. UVOD

Tekstilna industrija proizvodi niti i tkanine iz različitih organskih i sintetičkih sirovina, te provodi njihovo bojanje. Sirovine koje se koriste u tekstilnoj industriji su pamuk, vuna i sintetika. U tekstilnoj industriji mehaničkom obradom se iz sirovina formiraju vlakna i tkanine, a u mokroj obradi se nastala vlakna ili tkanine podvrgavaju procesima pripreme za bojanje i samo bojanje. Mokri postupci obrade su bijeljenje, mercerizacija i bojanje. Tijekom mokrih procesa nastaju velike količine otpadne vode, koje je potrebno obraditi prije ispuštanja u okoliš.

Otpadne vode tekstilne industrije pripadaju skupini najviše onečišćenih otpadnih voda u cijelom industrijskom sektoru [1]. Otpadna voda iz tekstilne industrije sadrži organske tvari, kao što su: ugljikohidrati, masti, ulja, bojila, fenoli, deterdženti, te anorganske tvari: kiseline, lužine, metalne ione i soli. Zbog svog kompleksnog sastava često su toksične, a također mogu sadržavati kancerogene i mutagene tvari. Tekstilna industrija troši velike količine vode pri obradi tekstila, a zbog njihovog sastava ih je potrebno obraditi prije ispuštanja u okoliš. Kvaliteta ispuštene vode u okoliš određena je zakonskim propisima, koji se razlikuju između država, kao i njihovo provođenje.

Godišnja potrošnja bojila iznosi 10 milijuna tona, od čega oko 15 % [1] bojila dospijeva u otpadnu vodu.

Pri obradi otpadnih voda tekstilne industrije najčešće se koriste tehnologije zasnovane na biološkim, kemijskim i fizikalno-kemijskim procesima. Fizikalno-kemijski procesi koji se najčešće koriste su: adsorpcija, ionska izmjena, koagulacija i membranske tehnologije. Biološke metode koje se najčešće koriste su procesi koji uključuju primjenu aerobnih i anaerobnih bakterija, algi ili gljivica. Kemijski postupci obrade otpadnih voda su oksidacijski procesi i elektrooksidacija.

Ponovno korištenje obrađene otpadne vode predstavlja izazov, s obzirom da je potrebno od 60 do 100 litara vode [1] da bi se proizveo kilogram proizvoda od tekstila. Osim ponovne upotrebe vode, ponovno se mogu koristiti i neke kemikalije iz procesa obrade tekstila kao npr. bojila ili natrijevog hidroksida.

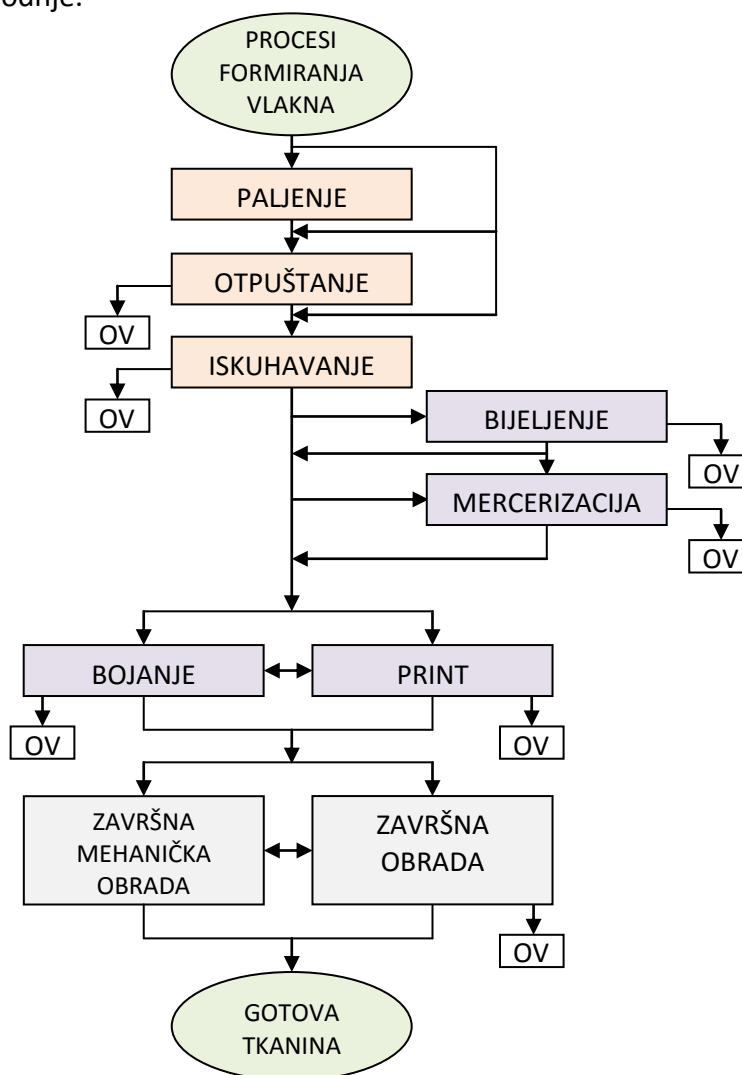
Membranske tehnologije pokazale su velik potencijal u obradi otpadnih voda iz tekstilne industrije, zbog selektivnog uklanjanja pojedinih komponenti na osnovu veličine

pora membranskog materijala. Njihova primjena omogućuje ponovnu upotrebu pomoćnih kemikalija i vode u procesu obrade tekstila. Pri obradi otpadne vode tekstilne industrije najčešće se primjenjuju nanofiltracija i reverzna osmoza. Glavni nedostatak ovih tehnologija je blokiranje pora uslijed nakupljanja čestica na površini i unutar membranskog materijala. Blokiranje pora povećava operative troškove i smanjuje vijek trajanja membrana.

2. PROCESI U TEKSTILNOJ INDUSTRIJI

Tekstilna industrija obuhvaća jedan ili više različitih procesa za proizvodnju tekstila (vlakna, prediva, tkanine) za daljnju obradu u odjeću, pokućstvo ili tekstilni materijal za industrijske potrebe. Tekstilna industrija provodi transport i pripremu vlakna, obradu vlakna u prediva, niti ili tvrdi tkaninu, proizvodnju tkanine, te bojanje i završnu obradu tekstilnog materijala.

Tekstil prolazi kroz tri ili četiri proizvodna stupnja koji uključuju formiranje prediva, formiranje tkanine, mokru obradu i izradu tekstila. Prilikom mokre obrade, nastaje najviše otpadne vode. Shematski prikaz pojedinih procesa obrade tekstila i mjesta nastajanja otpadne vode može se vidjeti na slici 1. U tablici 1 mogu se vidjeti otpadne tvari koje nastaju u pojedinim fazama proizvodnje.



Slika 1. Shematski prikaz procesa u tekstilnoj industriji [2]

Sastav otpadnih voda pojedinih procesa i njihova potrošnja ovisi o recepturi, tehnici, uređajima, sirovinama i vrsti tkanine, što se može vidjeti u tablici 2. Važni podaci poput vrijednosti KPK (kemijska potrošnja kisika; eng. *Chemical Oxygen Demand*), ukupni organski ugljik (eng. TOC – *Total Organic Carbon*), ukupne otopljene tvari (eng. TDS – *Total Dissolved Solids*) i ukupne suspendirane tvari (eng. TSS – *Total Suspended Solids*) uglavnom nisu mjereni, te za njih nema podataka [2]. Ovi podaci se odnose na procesne otpadne vode u kojima je očekivano najveće opterećenje onečišćenjem.

Tablica 1. Otpadne tvari koje nastaju u pojedinim fazama obrade pamuka [3]

Proces	Onečišćenje zraka	Otpadne vode	Ostali otpad
Bijeljenje	Niske vrijednosti emisije/bez emisije	Vodikov peroksid, natrijev silikat ili organski stabilizator; visoka pH vrijednost	Male količine otpada ili ne nastaje otpad
Mercerizacija	Niske vrijednosti emisije/bez emisije	Visoka vrijednost pH; Natrijev hidroksid	Male količine otpada ili ne nastaje otpad
Bojanje	Hlapivi organski spojevi	Metali; soli; surfaktanti; toksini; organske tvari; ionski aktivne tvari; bojila; BPK; sulfidi; kiseline/lužine; otapala	Male količine otpada ili ne nastaje otpad

Tablica 2. Vrijednosti pojedinih parametara vode nakon mokre obrade raznih vlakana [2]

Vlakno	Proces	PH vrijednost (pH)	BPK (mg L ⁻¹)	TSS (mg L ⁻¹)	Potrošnja vode (L kg ⁻¹)
Pamuk	Bijeljenje	8,5-9,6	90-1700	2300-14400	3-124
	Mercerizacija	5,5-9,5	45-65	600-1900	232-308
	Bojanje	5-10	11-1800	500-14100	8-300
Vuna	Bojanje	4,8-8	380-2200	3855-8315	16-22
	Pranje	7,3-10,3	4000-11455	4830-19267	334-835
	Bijeljenje	6	390	908	3-22
Najlon	Bojanje	8,4	368	641	17-33
Akril/Modakril	Bojanje	1,5-3,7	175-2000	833-1968	17-33
Poliester	Bojanje	-	480-27000	-	17-33

2.1 POSTUPCI OBRADJE TEKSTILA

2.1.1 BIJELENJE

Bijeljenjem se uklanja prirodna žućkasta boja pamuka i pamuk povećava svoju bjelinu. Ovaj proces se provodi ako završna tkanina treba biti bijela, ili ako se boji u blagu boju. To je proces oksidacije u kome se najčešće koriste vodikov peroksid, natrijev hipoklorit

ili natrijev klorit. Pomoćne kemikalije poput sumporne kiseline, klorovodične kiseline, natrijevog hidroksida, natrijevog bisulfata, tenzida i sredstava za tvorbu kelata koriste se tijekom izbjeljivanja ili u završnom ispiranju. Navedena pomoćna sredstva pri procesu bijeljenja dopijevaju u otpadnu vodu i time uzrokuju njeno onečišćenje. U tablici 3 se nalaze količine korištenih kemikalija u procesu bijeljenja

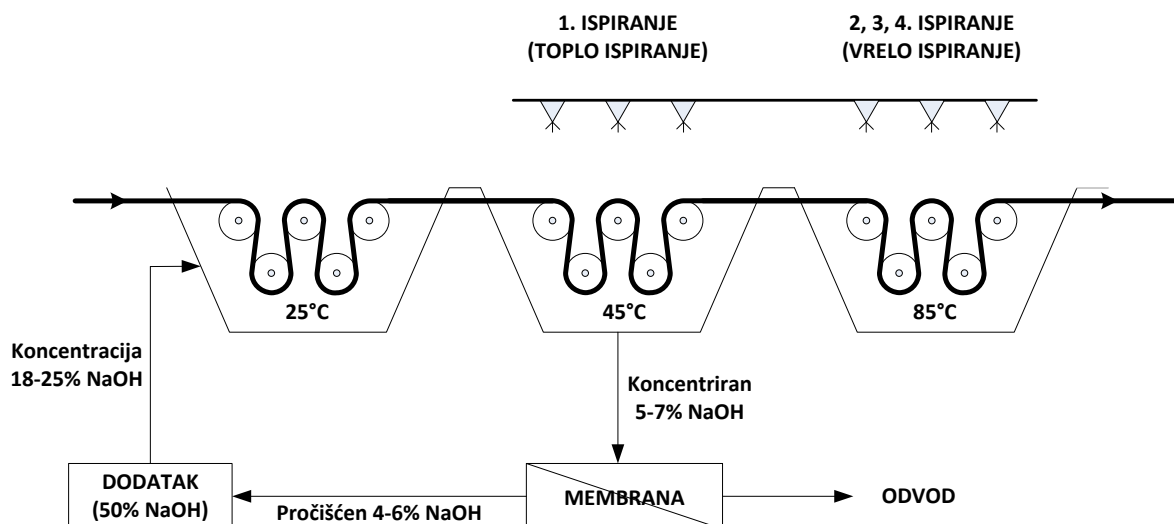
Tablica 3. Potrošnja kemikalija u procesu bijeljenja [4]

Kemikalija	Potrošnja (kg 100kg ⁻¹ tkanine)
Sredstvo za vlaženje	0,5
Natrijev hidroksid	2,5 - 4
Peroksid	3 - 4
Lubrikanti	0,2 - 0,3
Stabilizatori	0,2 - 0,3
Sredstva za oksidaciju	1
Octena kiselina	2

Otpadna voda od bijeljenja obično ima visok udio krutih tvari s niskim do umjerenim vrijednostima organskih tvari. Količina otopljenog kisika može biti izuzetno visoka zbog razgradnje vodikovog peroksida, a klorid i vodikov peroksid mogu djelovati toksično na mikroorganizme u procesu biološke obrade.

2.1.2 MERCERIZACIJA

Mercerizacija je proces koji se provodi s ciljem povećanja sjaja vlakana, čvrstoće vlakana i apsorpcije boje. Mercerizacija se provodi pri obradi pamučnih materijala, uranjanjem materijala nekoliko minuta (1-3) u otopinu natrijevog hidroksida koncentracije 18-24 % [3] i njegovim ispiranjem vodom. Materijal je tijekom mercerizacije izložen vlačnom naprezanju. Pamučna vlakna se uzdužno skupljaju nakon mercerizacije, što se može spriječiti istezanjem ili zadržavanjem pod vlačnim naprezanjem. Pamuk postaje sjajniji, čvršći i učinkovitost apsorpcije boje je veća. Na slici 2 se može vidjeti shematski prikaz procesa mercerizacije s regeneracijom natrijevog hidroksida membranskim tehnologijama.



Slika 2. Shema procesa mercerizacije sa regeneracijom NaOH [5]

Otpadna voda nakon mercerizacije ima niske razine organskih i krutih tvari, ali je jako alkalna. Organske tvari u otpadnoj vodi su pomoćne tvari: tenzidi i sredstva za penetriranje.

Velike koncentracije NaOH iz vode za pranje se mogu regenerirati pomoću membranskih tehnologija. Upotrebom ZnCl_2 kao alternativne metode, povećava se težina tkanine i apsorpcija boje, te se omogućava lakši povrat natrijevog hidroksida. Osim toga, postupak je ekološki prihvatljiv, i ne zahtjeva neutralizaciju octenom ili mravljom kiselinom.

Uvjeti pod kojima se izvodi mercerizacija:

- otopina 18-24 %, na temperaturi od 15-18 °C [6]
- prosječan period potapanja od 55 s da bi se omogućila difuzija lužine u vlakna [6]
- vlažno naprezanje tijekom potapanja u lužinu i tijekom pranja da ne bi došlo do skupljanja vlakna
- ispiranje lužine sa vlakana

Mercerizacija se može izvesti i nakon iskuhavanja, ali ju je poželjno izvesti nakon bijeljenja.

Kako bi se pospješila difuzija natrijevog hidroksida u vlakna tijekom mercerizacije, mogu se dodati i sredstva za vlaženje. Najčešće se dodaju derivati krezolne kiseline sa dodatkom otapala kao što su trietil i tributil fosfati, te ne-krezolne kiseline poput heksil i oksil alkohola uz dodatak polihidridnih alkohola, koji stabiliziraju sredstvo za vlaženje da ne taloži tijekom regeneracije natrijevog hidroksida.

2.1.3 BOJANJE

Obrada vlakana ili tkanine kemijskim pigmentima za dodavanje boje se naziva bojanje. Boja dolazi od kromofora i auksokroma u bojilima. Voda se u procesu bojanja koristi za prijenos bojila, ali se i u obliku pare koristi za zagrijavanje kupki u procesu.

S obzirom da je pamuk sirovina koja se najviše koristi u svijetu za proizvodnju tkanina, prilikom njegove obrade nastaju najveće količine otpadnih voda. Za bojanje 1 kg pamuka reaktivnim bojilima, potrebno je 0,6-0,8 kg natrijevog klorida, 30-60 g bojila i 70-150 L vode [3]. Više od 80000 tona reaktivnih bojila se proizvodi i potroši svake godine [3]. Po završetku procesa bojenja, ostaju velike količine otpadne vode, koje sadrže uz bojila i visoke koncentracije soli i organskih tvari. Pregled potrošnje pomoćnih kemikalija u procesu bojenja može se vidjeti u tablici 4.

Tablica 4. Potrošnja pomoćnih kemikalija u procesu bojanja [4]

Kemikalija	Potrošnja (kg 100kg ⁻¹ tkanine)
Lubrikant (kg)	0,3 - 0,4
Sredstvo za izdvajanje (kg)	0,6 - 1
Octena kiselina (kg)	2,5 - 3
Sapun (kg)	1
Fiksator (kg)	1
Omekšivač (kg)	2
Bojilo (kg)	
Svijetle nijanse	0,15
Srednje nijanse	1,5
Tamne nijanse	10
Natrijev karbonat (g L ⁻¹)	
Svijetle nijanse	6
Srednje nijanse	11
Tamne nijanse	20
Natrijev klorid (g L ⁻¹)	
Svijetle nijanse	15
Srednje nijanse	45
Tamne nijanse	90

Otpadne vode se moraju obraditi prije ponovne uporabe. Koagulacija i membranske tehnologije (nanofiltracija i reverzna osmoza) su učinkoviti samo s vrlo razrijeđenim kupkama bojila. Kupke od bojila su vrlo onečišćene. Na primjer, otpadna voda nastala reaktivnim bojanjem sadrži hidrolizirana reaktivna bojila koja ne ostanu na tkanini, što čini 20-30% reaktivnih bojila koja se koriste, odnosno prosječno 2 g L⁻¹ bojila [3]. Ta količina bojila je odgovorna za boju otpadnih voda i ne može se reciklirati. Pomoćna sredstva i organske

tvori u procesu bojanja se ne mogu ponovno vratiti u upotrebu i doprinose visokim vrijednostima organskih tvari.

Potrošnja vode u procesu bojanja je u prosjeku od 10 000-300 000 L po toni tkanine [4], i ovisi o vrsti materijala koji se boja. Bojila koja se koriste u procesu bojanja također ovise o vrsti materijala koji se boja (tablica 5).

Tablica 5. Primjena bojila u ovisnosti o vrsti tkanine [4]

Vrsta vlakna	Najčešće korištena bojila
Celulozna vlakna	Direktna, reaktivna, vat, sulfidna, azo
Vuna	Kisela
Svila	Direktna, kisela
Poliester	Azo, disperzna
Poliester-pamuk	Disperzna/vat, disperzna/netopiva
Poliakrilnitrilna vlakna	Kationska, disperzna
Poliakrilnitril-vuna	Kationska, kisela
Vinalon	Direktna, vat, sumporna, kisela

Bojila su u obliku praha (slika 3), te se s obzirom na vrstu bojila i željenoj nijansi bojilo otapa u vodi i prema recepturi dodaju pomoćne tvari.



Slika 3. Bojila [7]

Adsorpcija i zadržavanje bojila unutar vlakna može biti kemijsko, fizikalno ili fizikalno-kemijsko, ovisno o tekstilnom vlaknu i bojilu. Na snagu adsorpcije utječe nekoliko faktora, kao što su vrijeme, temperatura, pH vrijednost i pomoćne kemikalije, a lista najčešće korištenih kemikalija se nalazi u tablici 6. Iz tablice se vidi da se velik broj kemikalija, pored bojila može naći u bilo kojem trenutku u otpadnim vodama. Sastav otpadnih voda je kompleksan s obzirom na to da se bojila koja pripadaju skupini različitih kemijskih spojeva mogu koristiti u istom postupku bojenja.

Tablica 6. Najčešće korištene pomoćne tvari pri bojenju tekstila [2]

Sredstvo	Sastav	Uloga
Soli	Natrijev klorid, natrijev sulfat	Neutralizacija zeta potencijala vlakna; retardanti
Kiseline	Octena i sumporna kiselina	Kontrola pH vrijednosti
Lužine	Natrijev hidroksid, natrijev karbonat	Kontrola pH vrijednosti
Puferi	Fosfati	Kontrola pH vrijednosti
Sredstvo za izdvajanje	EDTA	Tvrdoća; retardant
Disperzna i površinski aktivne tvari	Anionski, kationski i ne-ionski surfaktanti	Disperzna bojila; regulacija bojila
Oksidacijska sredstva	Vodikov peroksid, natrijev nitrat	Netopivost bojila
Redukcijsko sredstvo	Natrijev hidrosulfit, natrijev sulfid	Topivost bojila; uklanjanje viška bojila
Prijenosnici	Fenil fenoli, klorirani benzoli	Poboljšavaju adsorpciju

Kemijsko opterećenje otpadnih voda od bojenja ovisi ne samo o kemikalijama koje se dodaju tijekom procesa, već i o načinu rada: serijskom ili kontinuiranom. Vrijednost omjera otopine (masa otopine boje po masi proizvoda) i iskoristivosti bojila (omjer bojila koji zadržava materijal) mogu biti vrlo različite ovisno o usvojenoj metodi i korištenim bojilima.

Višak bojila koji nije zadržan na vlaknima završi u otpadnoj vodi. Količina bojila koje dospije u otpadnu vodu ovisi o vrsti tkanine, bojilu, recepturi i nijansiranju. Postotak neiskorištenih bojila se može vidjeti u tablici 7.

Tablica 7. Postotak neiskorištenog bojila ovisno o vrsti tkanine i vrsti bojila [4]

Vlakno	Vrsta bojila	Neiskorištenost bojila (%)
Vuna i najlon	Kisela/reaktivna za vunu	7-20
	Metalizirana	2-7
Pamuk i viskoza	Azo	5-10
	Reaktivna	20-50
	Direktna	5-20
	Pigmenti	1
	Vat	5-20
	Sumporna	30-40
	Disperzna	8-20
Poliester	Disperzna	8-20
Akril	Modificirana osnovna	2-3

2.2 OTPADNA VODA IZ PROCESA BOJANJA

Višak bojila s organskim i anorganskim pomoćnim kemikalijama uzrokuju boju, prisustvo suspendiranih tvari i visoke koncentracije organskih tvari u otpadnoj vodi. U tablici 8 se nalaze karakteristike otpadne vode iz procesa bojanja za dvadeset različitih operacija bojanja. Vidi se da karakteristike otpadnih voda ovise o bojilu, vlaknu i načinu bojanja. Otpadna voda procesa bojanja sadrži visoke koncentracije boje i suspendiranih tvari te umjerene vrijednosti biorazgradivih organskih tvari.

Tablica 8. Karakteristike otpadne vode iz procesa bojanja [2]

Bojilo	Vlakno	Boja (ADMI)	BPK (mg L ⁻¹)	TOC (mg L ⁻¹)	TSS (mg L ⁻¹)	TDS (mg L ⁻¹)	pH
Kiselo	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5,1
Osnovno	Akril	5600	210	255	13	1469	4,5
Osnovno	Poliester	1300	1470	1120	4	1360	5
Direktno unaprijeđeno	Viskoza	2730	12	55	13	918	3,2
Direktno	Viskoza	12500	15	140	26	2669	6,6
Reaktivno (šarža)	Pamuk	3890	0	150	32	12500	11,2
Reaktivno (serija)	Pamuk	1390	102	230	9	691	9,1
Naftolna	Pamuk	2415	200	17'	387	10900	9,3
Sumporna (serija)	Pamuk	450	990	400	34	2000	3,7
Vat	Pamuk	1910	294	265	41	3945	11,8
Disperzno (visoka temperatura)	Poliester	1245	198	360	76	1700	10,2
Disperzno	Poliester	315	234	300	39	914	7,8

Studije biorazgradivosti su pokazale smanjenje vrijednosti organskih tvari obradom otpadne vode iz procesa bojanja biološkom obradom. Uklanjanje boje nije učinkovito jer molekule bojila uglavnom nisu biorazgradive.

Otpadne vode od bojanja imaju niske vrijednosti TSS i umjerene do visoke vrijednosti TDS (tablica 8). Elektroliti, kiseline i lužine korišteni u bojanju doprinose količini ukupnih krutih tvari. Otpadne vode iz procesa serijskog bojanja pamuka reaktivnim bojilima obično sadrže mnogo otopljenih krutih tvari, zato što se u ovom procesu koristi velika količina soli i lužina pa je pH vrijednost oko 12-12,5 [2].

Teški metali u otpadnu vodu dospijevaju ili iz metalnog dijela molekule bojila, kao u slučaju kroma iz kiselih bojila ili bakra iz direktnih bojila, ili iz drugih tvari korištenih u procesu bojanja, kao npr. živa koja se javlja u tragovima u različitim kemijskim reagensima. Razina teških metala je manja od 100 mg L⁻¹ u slučaju ne metaliziranih bojila, i znatno je veća u slučajevima metaliziranih bojila i soli metala.

Toksičnost vode uzrokuju druge tvari koje se koriste u procesu bojenja. Neka bojila i površinski aktivne tvari mogu dovesti do inhibicije bioloških sustava, i mogu biti toksični za ribe. Prema tome, otpadna voda mora biti obrađena i iz nje se moraju ukloniti toksične tvari prije ispuštanja u okoliš.

Membranske tehnologije se sve više koriste u obradi otpadnih voda za regeneraciju vrijednih sastojaka iz otpadne vode, kao i za njihovo ponovno korištenje u vodenoj struji.

2.3. OBRADA OTPADNIH VODA

Tekstilna industrija koristi velike količine vode i kemikalija tijekom obrade u mokrim procesima, te su otpadne vode iz tih procesa opterećene pomoćnim radnim tvarima i bojilima. Bojila u vodi mogu biti uočljiva i pri vrlo niskim koncentracijama, čak i od oko 1 ppm [8]. Glavni razlog za ispuštanje bojila u otpadnu vodu, koja su topiva ili ne topiva u vodi je nepotpuna apsorpcija bojila i njihov stupanj fiksacije na tkaninu, što je uzrokovano metodom bojanja, intenzitetom boje, omjerom materijala i otopine za bojanje, kao i pH vrijednošću. Za gotovo sve kombinacije bojila i vlakana, istrošenost i stupanj fiksacije bojila opadaju sa povećanjem intenziteta boje. S razvojem postupaka fiksacije bojila, korištenjem sredstava za fiksaciju, iskorištenje bojila na tekstilna vlakna se poboljšao tako da je danas iskorištenje bojila na pamučnim tkaninama primjenom kationizacije povećano na 99,3 % u odnosu na 76 % koliko je iznosilo primjenom konvencionalnih metoda. Fiksacija kationskih bojila na akrilna vlakna i disperznih bojila na poliester povećala se na oko 90 %, a povećanje fiksacije reaktivnih bojila na celulozu se povećalo na 90 % [8]. Drugim riječima, usprkos poboljšanju procesa bojanja i dalje 10 % bojila završi u otpadnoj vodi.

Tekstilna industrija se susreće sa sve strožim zahtjevima, zakonima i propisima po pitanju zaštite okoliša. Svaka zemlja propisuje i usklađuje zakone i propise, tako da se propisi u svijetu međusobno razlikuju s obzirom na propisane parametre i njihove dopuštene koncentracije.

Zbog toga se provode istraživanja sa svrhom obrade otpadnih voda i uklanjanja boje te potpune mineralizacije bojila na produkte kao što su CO_2 , H_2O , NO_3^- , SO_4^{2-} i Cl^- . Fizikalne metode – adsorpcija, sedimentacija, flotacija, flokulacija, koagulacija, ultrafiltracija, fotoionizacija i spaljivanje; kao i kemijske metode – neutralizacija, redukcija, oksidacija, elektroliza, ionska izmjena, mokrozračna oksidacija; učinkovite su pri uklanjanju bojila, ali je potpuno uklanjanje boje iz otpadne vode kompleksno zbog njihove raznolikosti i

toksikoloških djelovanja. Biološko uklanjanje bojila iz otpadne vode se grubo može podijeliti u tri kategorije: aerobnu, anaerobu i miješanu aerobno-anaerobnu obradu. One obuhvaćaju bazene za stabilizaciju, aerirane lagune, pješčane biološke filtre, aktivni mulj, anaerobnu digestiju, i primjenu različitih vrsta mikroorganizama. U slučaju da biološka obrada sama nije dovoljna za uklanjanje boje otpadne vode, može se kombinirati s kemijskom predobradom otpadne vode.

Kemijskim metodama se molekule bojila oksidiraju, tako da se razgrade na manje molekule bez boje, kao što su ugljični dioksid, voda, dušik, aldehidi, kiseline i sulfati, ovisno o strukturi bojila i jačini upotrijebljenog oksidansa. Konvencionalna kemijska oksidacija bojila obično koristi klor, klorov dioksid, ozon, vodikov peroksid i kalijev permanganat.

3. MEMBRANSKE TEHNOLOGIJE

Membranski separacijski proces je postupak prilikom kojeg se pomoću selektivne propusnosti membrane odvajaju tvari iz otpadne vode. Najčešće korišteni procesi su mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza. Membranske tehnologije pripadaju skupini novih tehnologija separacije, visoke učinkovitosti separacije, malom potrošnjom energije, jednostavne su za rukovanje i održavanje, automatizirane su, te bez većih količina onečišćenja.

Membrane su uglavnom izrađene od različitih polimernih ili keramičkih materijala. Najčešće korišteni polimerni materijali su: celuloza, poliamidi, polisulfoni, poliakrilonitril (PAN), polivinildenfluorid (PVDF), polietilsulfon (PES), polietilen (PE) i polipropilen (PP). Polimerni materijali imaju dobru kemijsku i fizičku otpornost. Hidrofobnost materijala membrane je loša osobina materijala, jer se pore brže blokiraju, pa se kemijskom obradom nastoji postići hidrofilnost površine membrane.

Membrane su najčešće izvedene kao šuplja vlakna (eng. *hollow fiber*), spirale, vrećasti filtri i ravne ploče (slika 4).



Slika 4. Spiralni, ravni keramički i filter sa šupljim vlaknima [9] [10] [11]

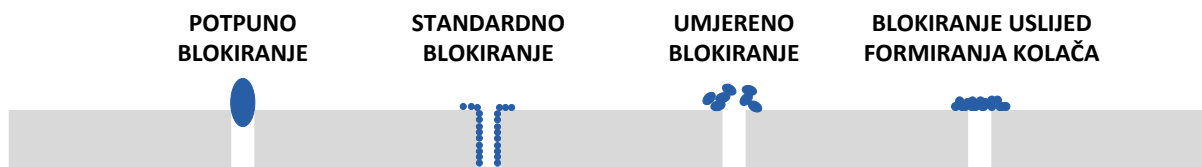
Membranama je moguće uklanjanje i ponovna upotreba bojila, kemikalija i vode. Učinkovitost membranskih procesa u obradi obojane otpadne vode ovisi o samom procesu bojanja, vrsti bojila koju je potrebno ukloniti, kemijskom sastavu otpadne vode, ali i o

sklonosti blokiranju pora membrane. Korištene membrane moraju imati kemijsku i termičku stabilnost. Također, moraju biti otporne na promjenu pH vrijednosti, temperaturu i korozivno djelovanje otapala, kako bi bile prikladne za odvajanje organskih bojila iz otpadne vode

3.1 PREDNOSTI I NEDOSTACI MEMBRANSKIH TEHNOLOGIJA

U usporedbi s konvencionalnim metodama prednost membranskih tehnologija je ta da se definiranom veličinom membranskog materijala omogućuje uklanjanje tvari na molekulskoj razini. Time se postiže potrebna kvaliteta vode prema propisanom standardu. Membranskim procesima je moguće separirati tvari iz otpadne vode, čime se smanjuje utrošak kemikalija. Zbog velike gustoće pakiranja kod smještaja membrana, potrebno je manje prostora za njihov rad u odnosu na druge metode. Također, automatiziranim procesima omogućen je jednostavan rad sa membranskim tehnologijama.

Glavni nedostatak membranskih tehnologija predstavlja blokiranje pora membrane (eng. *membrane fouling*). Do blokiranja pora membrana dolazi uslijed nakupljanja tvari u porama i na površini membranskog materijala, te razlikujemo: potpuno, standardno, umjereno i blokiranje uslijed formiranja kolača (slika 5).

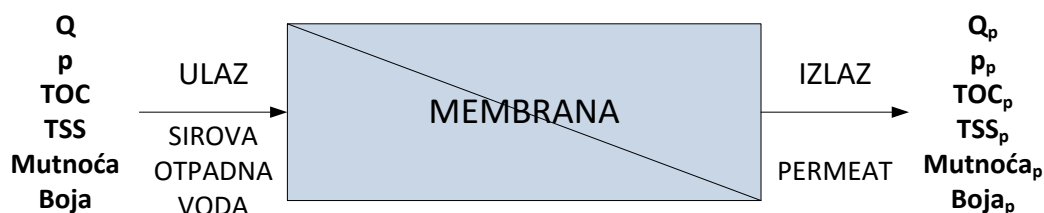


Slika 5. Mehanizmi blokiranja pora [12]

Blokiranje pora membrana dovodi do smanjenja permeabilnosti, povećanja troškova upravljanja i održavanja, učestalog fizikalno-kemijskog čišćenja membrana, oštećenja membrana te skraćivanja njezinog radnog vijeka. Na intenzitet blokiranja pora membrane se može utjecati hidrodinamičkim i operativnim uvjetima procesa, te pravilnim odabirom membrane.

3.2 PARAMETRI MEMBRANSKOG PROCESA

Parametri membranskog procesa prikazani su na slici 6 na procesu izravne filtracije.



Slika 6. Parametri membranskog procesa na primjeru izravne filtracije [12]

Fluks (J_p) predstavlja omjer volumena po površini u vremenu (jednadžba 1). Koristi se za izražavanje stope kojom voda prodire kroz membranu. Jedinica mu je $L \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$.

$$J_p = \frac{Q_p}{A_m} \quad (\text{jedn. 1})$$

Q_p – protok filtrata kroz membranu, $L \cdot h^{-1}$

A_m – površina membrane, m^2

Transmembranski tlak (TMP) predstavlja pad tlaka utrošen na transport vode kroz membranu (jednadžba 2).

$$TMP = p_u - p_i \quad (\text{jedn. 2})$$

p_u – tlak na ulazu u membranu, bar

p_i – tlak na izlazu iz membrane, bar

Permeabilnost membrane (L_p) predstavlja omjer fluksa i transmembranskog tlaka (jednadžba 3). Preko permeabilnosti membrane se može pratiti njeno blokiranje i regeneracija.

$$L_p = \frac{J_p}{TMP} \quad (\text{jedn. 3})$$

Faktor konverzije (Y) predstavlja iskorištavanje sirove vode (jednadžba 4). Izražava se kao omjer protoka na izlazu i ulazu u membranu.

$$Y = \frac{Q_i}{Q_u} \quad (\text{jedn. 4})$$

Q_i – protok na izlazu iz membrane, $L \cdot h^{-1}$

Q_u – protok na ulazu u membranu, $L \cdot h^{-1}$

Faktor zadržavanja predstavlja postotak uklonjenih tvari iz vode (jednadžba 5).

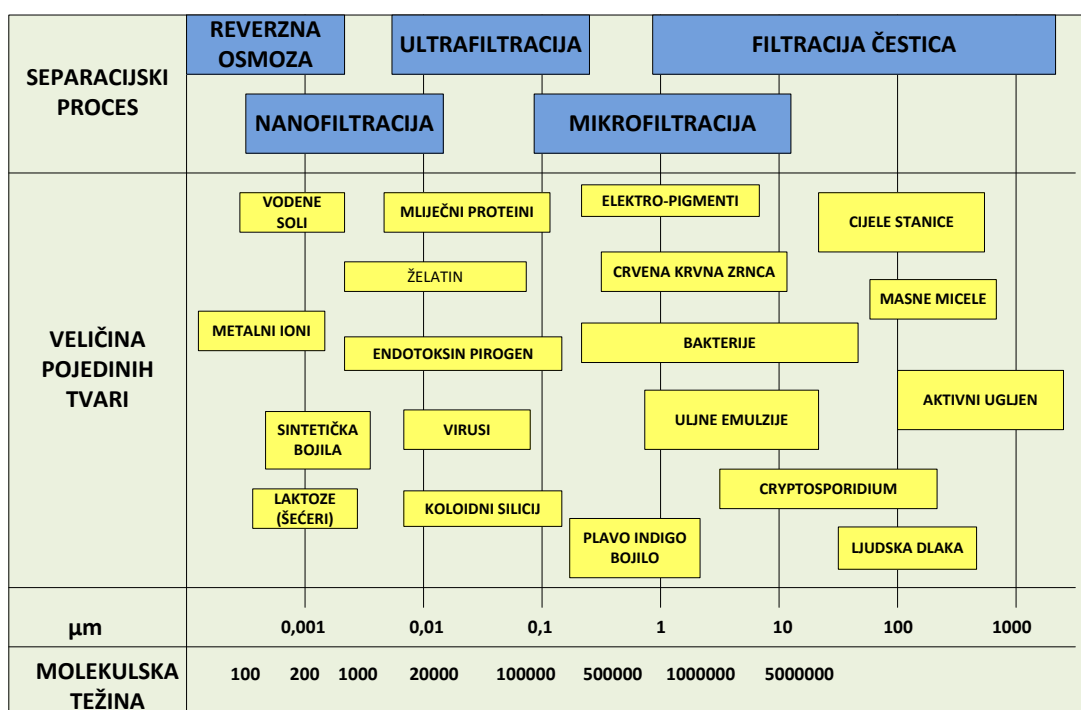
$$R = \frac{c_p - c_u}{c_u} \cdot 100 \quad (\text{jedn. 5})$$

c_p – koncentracija tvari u izlaznoj vodi,

c_u – koncentracija tvari u ulaznoj vodi.

3.3 PODJELA MEMBRANSKIH SEPARACIJSKIH PROCESA

S obzirom na veličinu pora membranskog materijala, membranski separacijski procesi mogu se podijeliti na: mikrofiltraciju (MF), ultrafiltraciju (UF), nanofiltraciju (NF) i reverznu osmozu (RO). Na slici 7 je prikazano uklanjanje pojedinih tvari membranskim procesima u ovisnosti o veličini pore.



Slika 7. Propusnost membrana za pojedine tvari [13]

3.3.1 MIKROFILTRACIJA

Veličina pora kod mikrofiltracije je 0,1-1 μm [14], te je pogodna za obradu otpadne vode opterećene pigmentnim bojilima. Kemikalije korištene u procesu bojanja će ostati u vodi ukoliko nisu uklonjene mikrofiltracijom. Mikrofiltracija se najčešće koristi kao

predobrada za nanofiltraciju ili reverznu osmozu. Može se koristiti i u kombinaciji sa nekom od ostalih metoda obrade otpadne vode.

3.3.2 ULTRAFILTRACIJA

Ultrafiltracija omogućava uklanjanje makromolekula i čestica, dok uklanjanje bojila nikad nije potpuno. Veličina pora kod ultrafiltracije je 2–50 nm [12]. Čak i u najboljem slučaju, kvaliteta obrađene otpadne vode nije dovoljna za njenu ponovnu upotrebu u procesu bojanja. Ultrafiltracija se može koristiti kao preobrada za reverznu osmozu, ili se može koristiti u kombinaciji sa drugim metodama, npr. biološkim reaktorom.

3.3.3 NANOFILTRACIJA

Nanofiltracija se koristi za obradu obojenih otpadnih voda. Veličina pora kod nanofiltracije je manja od 2 nm [12]. Kombinacija adsorpcije i nanofiltracije poboljšava učinkovitost uklanjanja bojila. Adsorpcijom se smanjuje koncentracija onečišćivača, čime se povećava efikasnost rada membrane. Nanofiltracijske membrane zadržavaju organske spojeve male molekulske mase, dvovalentne ione, velike monovalentne ione, hidrolizirana reaktivna bojila i pomoćne kemikalije u procesu bojanja.

3.3.4 REVERZNA OSMOZA

Membrane reverzne osmoze imaju stupanj zadržavanja od preko 90 % za većinu ionskih spojeva. Veličina pora u membranama za reverznu osmozu je manja od 1 nm [12]. Reverznom osmozom se mogu ukloniti sve mineralne soli, hidrolizirana reaktivna bojila, i pomoćne kemikalije iz otpadne vode.

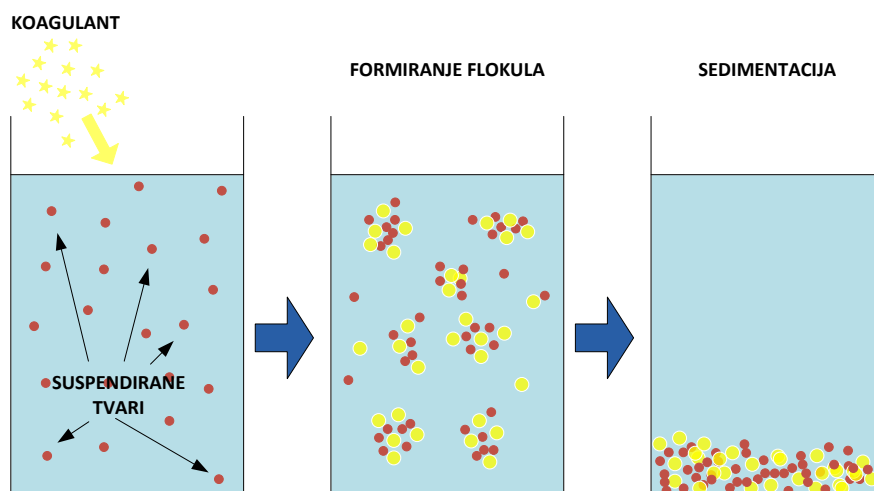
3.4 KOAGULACIJA-FLOKULACIJA

Koagulacija-flokulacija je metoda pri kojoj dolazi do grupiranja sitnih čestica i koloida dispergiranih u vodi u veće nakupine – flokule. Negativno nabijene koloidne tvari je moguće ukloniti koagulacijom. Koagulacija se postiže dodavanjem pozitivnih ili negativnih iona koji smanjuju elektrokinetičko odbijanje među česticama. Ovim postupkom, djelomično se uklanjaju bojila i smanjuju organske tvari otopljene u vodi. Primjer koagulacije je na slici 8.

Koagulacijom dolazi do smanjenja zeta potencijala na površini čestica, a čestice se nakupljaju u flokule. Kao koagulant se koriste brojne kationske, anionske i ne-ionske čestice.

Najčešće korišteni koagulanti koji se koriste su FeCl_3 , FeSO_4 , AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ i MgCl_2 .

Metoda koagulacije-flokulacije se uspješno primjenjuje za uklanjanje bojila netopivih u vodi sumpornih i disperznih bojila, dok je slabije primjenljiva za bojila topljiva u vodi, kao što su kisela, direktna i reaktivna.



Slika 8. Proces koagulacije-flokulacije [15]

Učinkovitost koagulacije ovisi o kemijskom sastavu vode i koagulanata, pH vrijednosti, brzini miješanja te temperaturi sustava. Koagulacija-flokulacija ima i nekoliko nedostataka, a jedan od njih je nemogućnost ponovne upotrebe koagulanta čija je cijena u većini slučajeva visoka. Bojila topljiva u vodi ne koaguliraju ili su potrebne visoke doze koagulanta, što dodatno poskupljuje ovaj proces. Također, velike količine mulja nastaju tijekom koagulacije, koji se mora posebno zbrinuti u skladu sa propisima. Najveći nedostatak ove metode je povećanje ukupnih otopljenih krutih tvari u obrađenoj vodi.

Učinkovitost koagulacije uvjetovana je pH vrijednošću vode. Pojedini koagulanti imaju određeni interval pH vrijednosti u kojima dolazi do koagulacije, te u koliko su vrijednosti izvan tog optimalnog područja neće moći doći do koagulacije. Kako su otpadne vode iz tekstilne industrije uglavnom alkalne, kao koagulant je pogodno koristiti magnezijev klorid (MgCl_2). Optimalno područje koagulacije uz primjenu magnezijevog klorida je 9–12 pH [16].

4. PREGLED POSTOJEĆEG STANJA U POGONU „DORADE“

4.1 POSTUPCI OBRADE PAMUKA U POGONU „DORADE“

Obrada i bojenje konca u tvornici konca Unitas d.d. odvija se na dvije lokacije u Zagrebu. Mehanička obrada pamuka, pamučne pređe i drugih materijala (lan, viskoza i umjetna vlakna) provodi se u pogonu u Getaldićevoj ulici 1. Konac se nakon mehaničke obrade transportira u pogon „Dorade“ u Gradišćanskoj ulici 24, gdje se provodi mercerizacija, bijeljenje, bojanje, sušenje i pakiranje konca. Otpadna voda koja nastaje u ovim procesima je opterećena ostacima tekstila, bojila, surfaktanata, bjelila, soli, lužina, kiselina i drugim pomoćnim tvarima.

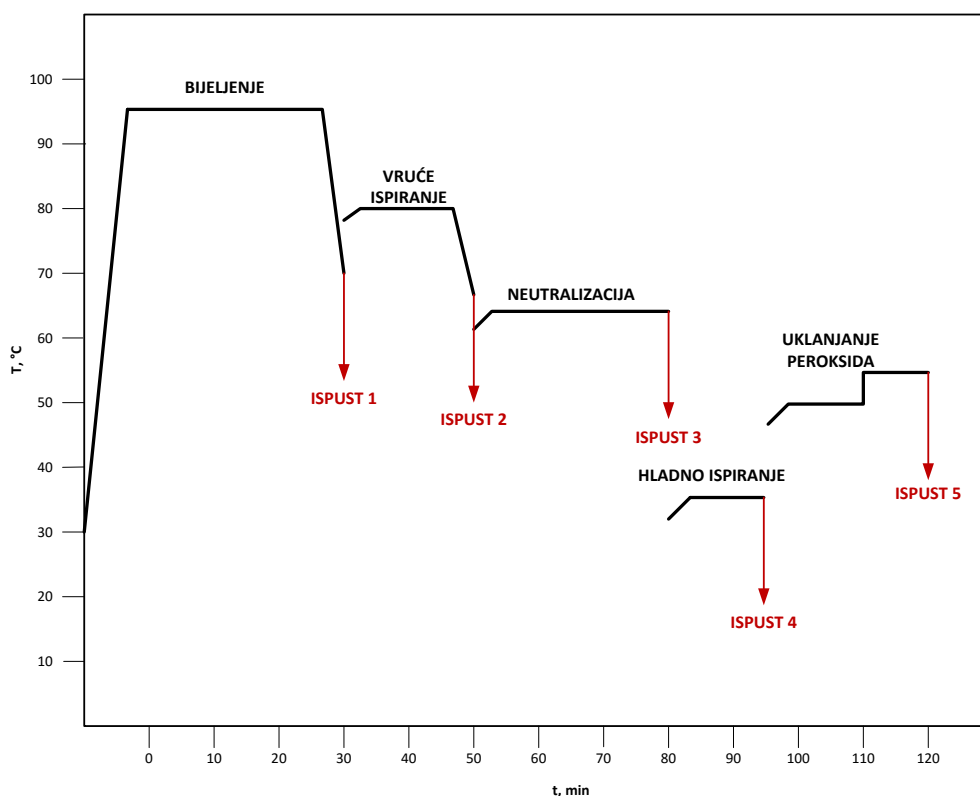
4.1.1 POSTUPAK MERCERIZACIJE U POGONU „DORADE“

Mercerizacija se provodi u 20-25% otopini natrijevog hidroksida uz dodatak pomoćnog sredstva RUCOWET RMC (RUDOLF, Geresried, Njemačka) koji je po sastavu smjesa anionskih surfaktanata, polivalentnih alkohola i estera fosforne kiseline. Mercerizacija se u pogonu provodi šaržno u uređajima za mercerizaciju. Nakon mercerizacije, otopina natrijevog klorida se ispušta i filtrira radi uklanjanja tekstilnih vlakana, te se odvodi u spremnik gdje se regenerira popravljanjem masenog udjela i ponovno koristi u novom procesu. Konac se potom ispire vrućom pa hladnom vodom koja se ispušta u središnju kanalizaciju. Otpadna voda je alkalna, vrijednosti pH preko 12.

4.1.2 POSTUPAK BIJELJENJA U POGONU „DORADE“

Bijeljenje se provodi kao predobrada tekstila, sastoji se od: predbjeljivanja, vrućeg pranja, neutralizacije, hladnog pranja i uklanjanja peroksida. Provodi se šaržno u reaktorima za bojanje. Predbjeljivanje se provodi u otopini vodikovog peroksida uz dodatak natrijeve lužine (pH 10,5) na temperaturi višoj od 95 °C u vremenu od 30 minuta. Otopina se nakon toga ispušta u kanal. Konac se zatim 20 minuta ispire vrućom vodom temperature 80 °C, a voda od pranja se ispušta u prihvatni kanal. Neutralizacija konca izvodi se na 65 °C otopinom octene, limunske ili mješavine drugih organskih kiselina tijekom 30 minuta i zatim ispušta u kanalizacijski kanal. Ispuštena voda ima pH vrijednost oko 5,5-6,5. Konac se nakon

neutralizacije ispire hladnom umekšanom vodom temperature 35 °C u periodu od 15 minuta, a voda se ispušta u prihvatni kanal. Završni proces predobrade tekstila se završava uklanjanjem vodikovog peroksida koje se provodi ispiranjem konca 15 minuta na 50 °C i 10 minuta na 55 °C. Voda od pranja se ispušta u glavni kanalizacijski kanal. Shematski prikaz se može vidjeti na slici 9.



Slika 9. Shematski prikaz pojedinih faza u procesu predobrade tekstila bijeljenjem

4.1.3 POSTUPAK BOJANJA U POGONU „DORADE“

Bojanje se provodi šaržno u kupeljima za bojanje različitog kapaciteta. Temperatura i trajanje ovise o vrsti bojila koje se koristi. Tijekom bojanja, u kupelji se pored bojila dodaju i pomoćne tvari kao što su natrijev klorid, natrijev karbonat, natrijev hidroksid, odpjenjivači, oksidacijska sredstva i drugi. Otpadna voda nastala u procesu bojanja je opterećena neiskorištenim bojilima, pomoćnim tvarima i solima, a pH vrijednost joj je viša od 11. Nakon bojanja, ova voda se ispušta u glavni prihvatni kanalizacijski kanal, a konac se dalje obrađuje.

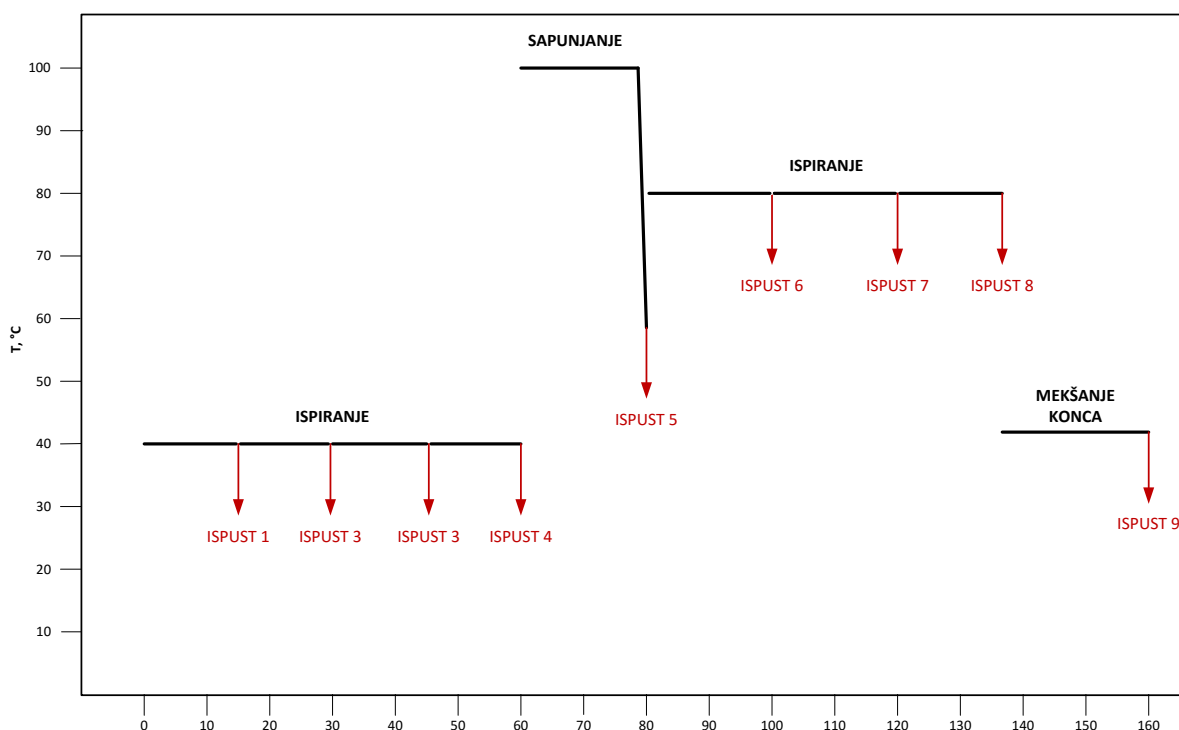
4.1.4 POSTUPAK NAKNADNE OBRADU U POGONU „DORADE“

Postupak naknadne obrade obuhvaća: višestruko ispiranje, sapunjanje, višestruko ispiranje nakon sapunjanja i mekšanje konca. Naknadna obrada se provodi sa ciljem postizanja otpornosti obojenja na pranje, trenje i trošenje, a trajanje obrade ovisi o vrsti bojila i traženoj kvaliteti proizvoda.

Omekšanom vodom temperature 40 °C prvo se provodi ispiranje konca u četiri ciklusa od po 15 minuta. Voda od ispiranja se ispušta u kanalizacijski kanal nakon svakog ciklusa. Na temperaturi vode iznad 90 °C se provodi sapunjanje tijekom 20 minuta. Otpadna voda od pranja se ispušta u kanalizacijski odvod. Nakon sapunjanja tekstil se ispire omekšanom vodom temperature 85 °C u tri ciklusa od po 20 minuta. Voda se nakon svakog ciklusa ispušta u kanalizacijski kanal.

Nakon obrade, provodi se mekšanje konca uz dodatak omekšivača na temperaturi od 45 °C u trajanju od 50 minuta. Voda nakon mekšanja se ispušta u kanalizacijski kanal. Shema naknadne obrade se može vidjeti na slici 10.

Tekstil se nakon provedene obrade centrifugira, suši i pakira.



Slika 10. Shematski prikaz pojedinih faza u procesu naknadne obrade nakon bojanja

4.2 OPIS POSTOJEĆEG SUSTAVA ZA OBRADU OTPADNIH VODA

Zbirne otpadne vode iz svakog dijela procesa (bijeljenje, mercerizacija i bojanje) se ispuštaju u prihvatni kanal. Odvojeno se prikupljaju otpadne vode tople i hladne struje nastale u procesima. Otpadna voda se skuplja u dva egalizacijska bazena. U prvom bazenu od 20 m³ se otpadne vode zadržavaju i miješaju. Voda se potom prelijeva u drugi bazen volumena 15 m³ koji se sastoji od dva međusobno spojena bazena. Iz ovih bazena se voda pumpa kroz izmjenjivač topline do uređaja za flokulaciju.

Uređaj za flokulaciju se sastoji od spremnika volumena 5 m³ i manjeg spremnika u koji se dodaje koagulant i miješa. Nakon miješanja, voda se prelijeva u veći spremnik u kojem se provodi aeracija. Nakon provedene aeracije voda se prelijeva u lijevasti sedimentacijski taložnik. Taložnik je izveden od lamela preko kojih se čestice odvajaju i sedimentiraju. Nastali mulj se prikuplja i odvozi. Otpadna voda se nakon sedimentacije sistemom prelijeva odvođa u bazen za neutralizaciju. Neutralizacija se provodi doziranjem 35 %-tne klorovodične kiseline.

Ovako obrađena otpadna voda se potom ispušta u sustav javne odvodnje. Ukupna količina nastale otpadne vode je 20 m³ h⁻¹.

4.2.1 KARAKTERIZACIJA OTPADNIH VODA POGONA „DORADE“

Otpadna voda sadrži velike količine kemikalija koje se koriste u procesu obrade, i prije nego se ispusti u sustav javne odvodnje mora se obraditi. Na osnovu potrošnje kemikalija danih u tablici 9 može se vidjeti koje kemikalije dopijevaju u otpadnu vodu.

Tablica 9. Godišnja potrošnja kemikalija sa najvišom potrošnjom (podaci za 1998. godinu)

Kemikalija	Količina (t god ⁻¹)
Natrijev hidroksid	330
Natrijev klorid	168
Natrijev sulfat	25
Vodikov peroksid	20
Octena kiselina	16
Bojila	2,2

Najveću potrošnju ima natrijev hidroksid, a koristi se u postupku mercerizacije i bojanja konca. Zbog velike potrošnje, visoka je koncentracija natrijevog hidroksida u

otpadnoj vodi. Oko 500 kg natrijvog hidroksida dnevno se ispusti u otpadnu vodu. Otpadna voda reagira lužnato, visokim pH vrijednostima od 10-12.

Natrijev klorid je druga kemikalija po potrošnji. Koristi se za pripremu umekšane vode kao sredstvo za regeneraciju ionskih izmjenjivača. Natrijev sulfat u neizmijenjenom obliku dospijeva u otpadnu vodu. Octena kiselina i vodikov peroksid ne utječu na onečišćenje vode. Vodikov peroksid se razlaže na kisik i vodu, a octena kiselina se neutralizira natrijevim hidroksidom. Pomoćne tvari koje se koriste u procesima, koriste se u malim količinama i ne utječu značajno na karakteristike otpadne vode. U tablici 10. dana je fizikalno kemijska analiza uzoraka zbirne otpadne vode iz pogona iz 2012. godine.

Tablica 10. Analiza zbirnih otpadnih voda, Laboratorij za ispitivanje voda Andrija Štampar, Zagreb, 2012.

Analiza	Uzorak						MDK
	1	2	3	4	5	6	
Protok (L s^{-1})	3,3	4,1	3,5	3,5	3,5	4,1	
Sadržaj otopljenog kisika ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$)	4,1	12,6	8	9,8	8,8	7,7	
BPK ₅ ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$)	250	192	194	178	229	140	250
KPK ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$)	784	980	784	571	571	762	700
Ukupna suspendirana tvar (mg L^{-1})	482	272	102	116	109	24	
Vodljivost (mS cm^{-1})	7,82	6,34	5,73	7,77	8,01	2,94	
pH vrijednost (pH)	11,77	11,42	8,86	12,1	12	9,6	6,5-9,5
Temperatura vode ($^{\circ}\text{C}$)	41	46	51	46	55	51	40
Taložive stvari (ml ml^{-1})	0,2	0,7	0,2	0,1	0,1	0,1	10
Kloridi (mg L^{-1})	3521	1343	1694	637	1158	577	1000
Sulfati (mg L^{-1})	225	118	199	152	162	176	200
Sulfiti (mg L^{-1})	9,81	0,83	0,54	1,04	0,9	0,82	10
Deterdženti anionski (mg L^{-1})	20,5	23,7	28,5	18,3	16,1	23,9	10
Deterdženti neionski (mg L^{-1})	7,2	7	9	5,3	6	7,3	10
Vidljiva otpadna tvar	bez	bez	bez	bez	bez	bez	
Miris	bez	bez	bez	bez	bez	bez	
Boja	plava, siva	plava, roza	plava, zelena	roza, siva	žuta, plava	zelena, žuta	

5. MATERIJALI I METODE

Eksperimentalni dio diplomskog rada napravljen je u Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo na Fakultetu strojarstva i brodogradnje.

Provedeno je ispitivanje dvaju uzoraka otpadne vode iz egalizacijskog bazena iz pogona „Dorada“ tvornice konca Unitas.

Prilikom eksperimenta korištena je ultrafiltracijska/mikrofiltracijska (UF/MF) vakuumska membrana C-mem. Pokusi koagulacije su provedeni uz dodatak magnezijevog klorida ($MgCl_2$) kao koagulant. Odgovarajuća doza koagulant je određena na temelju provedenih jar testova.

Tijekom UF/MF pokusa praćena je promjena tlaka i protoka u vremenu, a učinkovitost separacije utvrđena je na temelju praćenja kvalitete izlaznih filtrata kao što su: boja, mutnoća, NPOC, TSS, električna vodljivost i pH vrijednost.

Prije i nakon svakog eksperimenta ispitivana je permeabilnost membrane s obzirom na demineraliziranu vodu varijacijom ulaznog protoka. Također je praćena promjena fluksa u ovisnosti o TMP-u prema Darcyevom zakonu (jednadžba 6).

$$L_p = \frac{J_p}{TMP} \quad (\text{jedn. 6})$$

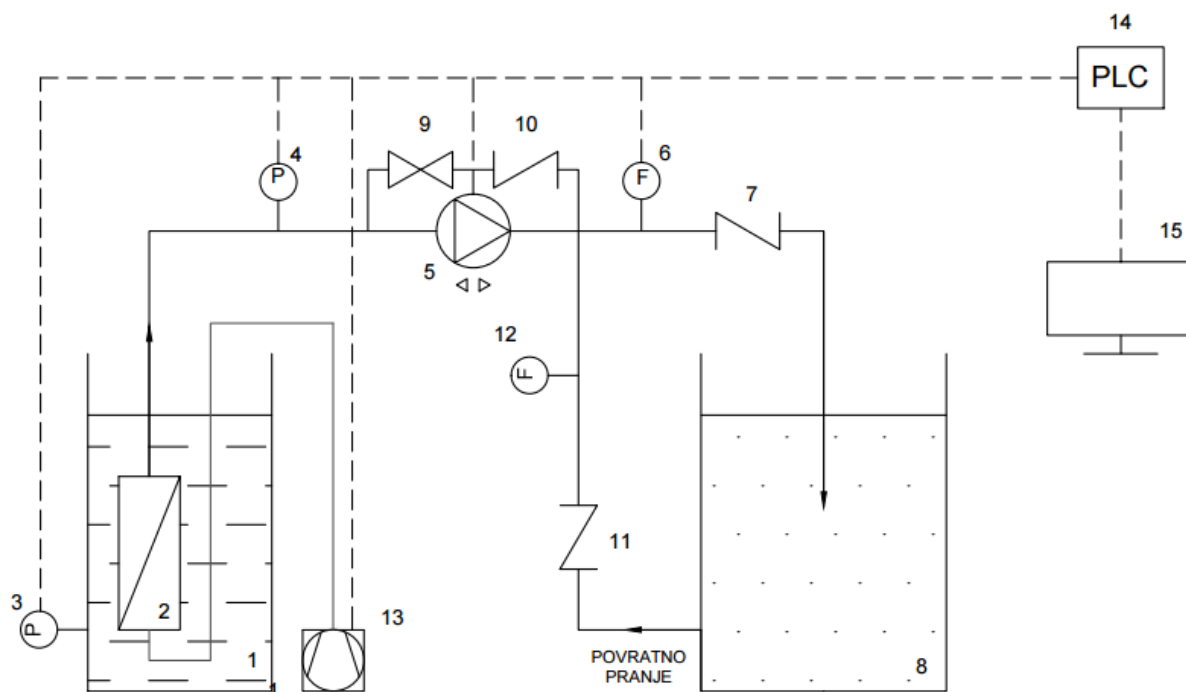
Na temelju promjene fluksa nakon separacije sirovih uzoraka vode i nakon dodatka koagulant, procijenjeno je stanje membrane s obzirom na intenzitet blokiranja pora.

5.1 LABORATORIJSKI UF/MF UREĐAJ S VAKUUMSKOM MEMBRANOM

Pokusi su provedeni pomoću UF/MF uređaja s vakuumskom uronjenom membranom. Sustav je opremljen C-mem vakuumskom membranom, pumpom, puhalom zraka, mjerачem protoka i osjetnicima tlaka, što se vidi na slici 11. Shematski prikaz laboratorijskog uređaja se nalazi na slici 12.



Slika 11. Laboratorijski uređaj sa UF/MF vakuumskom membranom



Slika 12. Shema C-mem sustava

1 – spremnik vode; 2 – membrana; 3 - mjerac razine; 4 – osjetnik tlaka; 5 – pumpa; 6 – mjerac protoka filtrata; 7, 10, 11 – nepovratni ventili; 8 – spremnik filtrata; 9 – ventil; 12 – mjerac protoka povratnog pranja; 13 – puhalo zraka; 14 – PLC; 15 – računalo

Pumpom sustava i puhalom zraka upravlja programabilni logički kontroler (*eng. Programmable logic controller – PLC*). Izmjerene vrijednosti protoka i tlak filtrata se

prikupljaju pomoću PLC-a i pohranjuju na računalo. Pumpa ima dva smjera vrtnje, tako da se jednom pumpom omogućuje filtracija i ispiranje. Permeat se skuplja u spremnik i koristi se za ispiranje membrane.

Kako bi se osigurao konstantan sastav vode na ulaz, eksperimenti su provedeni s recirkulacijom toka permeata u spremnik sirove vode. Demineralizirana voda je korištena za ispiranje membrane.

Membrana korištena u eksperimentu je C-mem vakuumska membrana (slika 13), čije se karakteristike mogu vidjeti u tablici 11.

Membrana C-mem radi na principu izravne filtracije (eng. *dead end*).



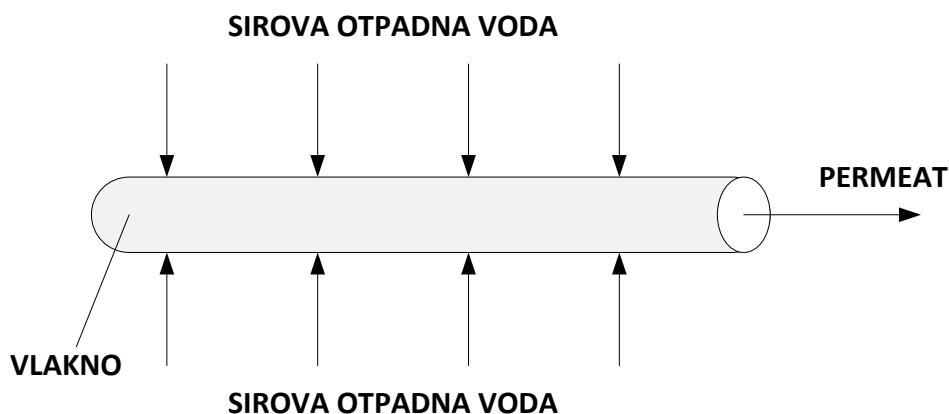
Slika 13. C-mem vakuumska membrana

Tablica 11 . Karakteristike C-mem membrane

Proizvođač:		SFC Group
Model:		C-MEM
Kapacitet membrane:	Primarna obrada	1000 L dan ⁻¹
	Sekundarna obrada	2000 L dan ⁻¹
	Voda za piće	3000 L dan ⁻¹
Površina membrane:		5,6 m ²
Veličina pore:		0,1 – 0,2 μm
Promjer vlakna:		0,3 – 0,5 mm
Projektna temperatura membrane:		15°C
Broj dnevnih ciklusa ispiranja:		281
Protok kod ispiranja:	Primarna obrada	0,19 m ³ h ⁻¹
	Sekundarna obrada	0,23 m ³ h ⁻¹
	Voda za piće	0,23 m ³ h ⁻¹
Protok zraka:		6 m ³ h ⁻¹
Materijal:		Polietilen (PE)

Vanjski promjer vlakna C-mem membrane je 0,3-0,5 mm u ovisnosti o primjeni i dužine su od 1 do 3 metra. Da bi se dobila potrebna površina stotine paralelnih snopova vlakana je omotano oko nosača, i zaštićeno izvana

Filtracija C-mem vakuumskom membranom je na principu „izvana-unutra“ (eng. „outside-in“) kao na slici 14.



Slika 14. Membranska filtracija na principu "izvana -unutra"

Pumpa korištena u sustavu je proizvođača Zuwa (slika 15), snage 0,45 kW, broja okretaja 2800 rpm, visine dobave 15 m i radnog tlaka 1,5 bar. Protok pumpe je 60 L min^{-1} .



Slika 15. Pumpa

Puhalo zraka je model LA-120A (slika 16), proizvođač Nitto Kohki, protoka zraka 120 L min^{-1} , nazivnog tlaka 0,18 bar.



Slika 16. Puhalo zraka

Mjerač protoka permeata je GEMU E-Modul 3021 25D (slika 17), a njegove specifikacije se mogu vidjeti u tablici 12.



Slika 17. Mjerač protoka

Tablica 12. Specifikacije mjerača protoka GEMU E-modul 3021 25D

Proizvođač:	GEMU
Model:	E-Modul 3021 25D
Protok:	120 – 7200 L h ⁻¹
Frekvencija pulsa:	Max 256 pulseva L ⁻¹
Radna temperatura:	-20 – 60°C
Pad tlaka:	0,1 bar na 3600 L h ⁻¹
Radni medij:	Tekućine ≤ 120 mm ² s ⁻¹

Osjetnik za mjerenje tlaka je Danfoss AKS 33, tlaka -1 – 6 bar i temperature medija od -40 – 85°C. Za mjerenje razine otpadne vode u spremniku, korišten je osjetnik Danfoss MBS 4510, tlaka 0 – 25 bar i temperature medija od -40 – 85°C.

PLC Siemens Simatic jedinica (slika 18) upravlja radom cijelog sustava. Regulira rad pumpe i puhala zraka, osjetnicima i protokomjerom filtrata i vodom za pranje.

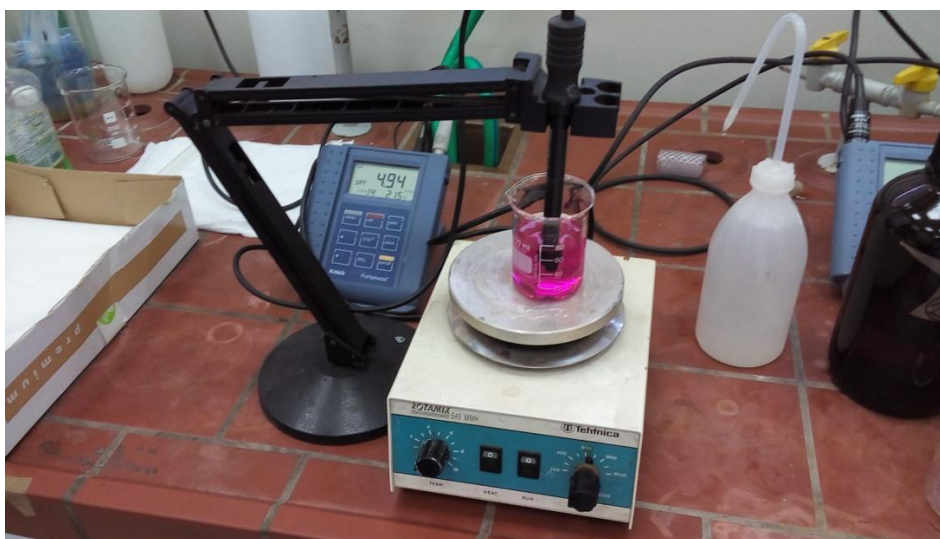


Slika 18. PLC Siemens Simatic

5.2 LABORATORIJSKI ANALITIČKI UREĐAJI

U uzorcima otpadne vode i filtrata ispitani su slijedeći parametri: pH vrijednost, mutnoća, vodljivost, ukupni organski ugljik (NPOC), ukupne suspendirane tvari (TSS) i boja.

pH vrijednost se mjeri pH-metrom Knick Portamess 913 (slika 19), uz umjereno mješanje ispitivanih uzoraka.



Slika 19. Mjerenje pH vrijednosti

Mutnoća je ispitana pomoću turbidimetra Hach 2100AN (slika 20). Turbidimetar mjeri rasipanje snopa svjetlosti i izražava se jedinicom NTU.



Slika 20. Turbidimetar

Električna vodljivost se mjeri konduktometrom Knick Portamess 913 Cond na slici 21. Električna vodljivost se određuje pomoću dvije sonde na udaljenosti od 1 cm.



Slika 21. Konduktometar

Za potrebe izrade eksperimentalnog dijela diplomskog rada u uzorcima je mjeran neotplinjiv organski ugljik NPOC metodom, na uređaju Shimadzu TOC-V sa slike 22. NPOC se odnosi na koncentraciju neotplinjivih organskih komponenti i organskog ugljika koji se u uzorku nalazi u ne-hlapljivoj formi.

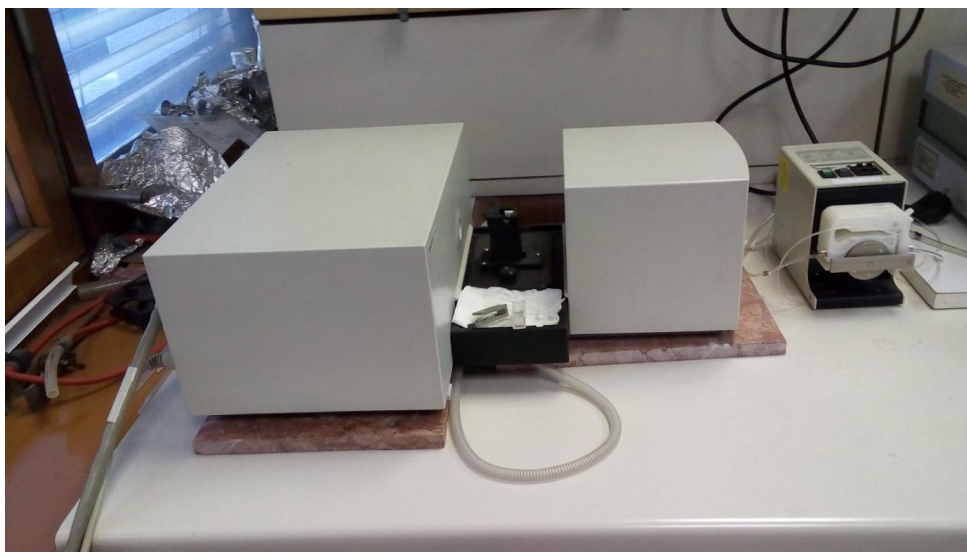


Slika 22. Uređaj za mjerenje vrijednosti NPOC-a (TOC-a)

Za ispitivanje vrijednosti ukupnih suspendiranih tvari (TSS) korištena je metoda 2540D. Voda se propusti kroz filter 0,45 μm , te se ostatak na filtru osuši na temperaturi od 103-105°C u trajanju od 1h. Filtar se potom izvaže, i razlika u težini filtera prije filtriranja i poslije predstavlja ostatak suspendiranih tvari.

Boja se određuje pomoću spektrofotometra (slika 23), prema normi EN ISO 7887:2011. Mjerene su boje na tri valne duljine: 436 nm, 525 nm i 620 nm. Primjenom jednadžbe 9, vrijednosti sve tri valne duljine se izražavaju jednom.

$$Boja = \frac{A_{(\lambda=436\text{nm})}^2 + A_{(\lambda=525\text{nm})}^2 + A_{(\lambda=620\text{nm})}^2}{A_{(\lambda=436\text{nm})} + A_{(\lambda=525\text{nm})} + A_{(\lambda=620\text{nm})}} \quad (\text{jedn. 9})$$



Slika 23. Spektrofotometar

5.3 UZORCI OTPADNE VODE

Ispitana su dva uzorka otpadne vode iz egalizacijskog bazena tople struje pogona „Dorade“. Vrijednosti ispitanih parametara nalaze se u tablici 13.

Tablica 13. Vrijednosti ispitanih parametara uzoraka A i B otpadne vode

Parametar	Uzorak A	Uzorak B
NPOC, mg L ⁻¹	238,4	218,25
Mutnoća, NTU	27,9	1603
El. vodljivost, mS cm ⁻¹	30,5	23,3
pH vrijednost	12,94	12,90
TSS mg L ⁻¹	27,71	2165
Boja	0,34	1,14

Uzorci su visokih vrijednosti mutnoća, izrazito opterećeni suspendiranim i organskim tvarima te obojenošću. Uzorak otpadne vode B sadrži oko 80 puta veću količinu suspendiranih tvari (2165 mg L⁻¹) i 60 puta više tvari koje uzrokuju mutnoću (1603 NTU) u odnosu na uzorak A. Uzorak B sadrži i 3,3 puta više bojila prema izmjerenoj vrijednosti SAC na 436, 525 i 630 nm.

Oba uzorka su izrazito lužnata, sa pH vrijednostima preko 12, što je i očekivano za otpadnu vodu tekstilne industrije.

5.4 POSTUPCI I UVJETI RADA

5.4.1 UF/MF POKUSI

5.4.1.1 Ispitivanje permeabilnosti membrane u odnosu na demineraliziranu vodu

Na početku pokusa ispitana je permeabilnost membrane s obzirom na demineraliziranu vodu. Prvo je u tri ciklusa od po 10 minuta na protoku 250 L h⁻¹ ispitana stabilnost protoka i tlaka membrane. Potom je varijacijom protoka za po 50 L h⁻¹ od 100-400 L h⁻¹ ispitana permeabilnost kao ovisnost fluksa o TMP-u. Uzete su u obzir prosječne vrijednosti protoka u intervalu od 200 sekundi.

Na isti način su provedena ispitivanja s demineraliziranom vodom nakon svakog pokusa sa uzorcima otpadne vode A i B bez i s dodatkom koagulanta.

5.4.1.2 UF/MF ispitivanja s otpadnom vodom iz egalizacijskog bazena

Ispitivanje uzorka A provedeno je u tri ciklusa od po 30 minuta, početnog protoka 200 L h^{-1} . Bilježeni parametri su protok i tlak. Povratno pranje je demineraliziranom vodom u trajanju od 5 sekundi i 5 sekundi zrakom, protokom od $0,45 \text{ L s}^{-1}$.

Zbog velike količine suspendiranih tvari i pada fluksa, trajanje ciklusa je nakon dodatka koagulanta smanjeno na 5 minuta, a broj ciklusa je povećan na šest. Početni protok je 150 L h^{-1} . Ispiranje demineraliziranom vodom je povećano na 10 sekundi.

Ispitivanje sirove otpadne vode je provedeno u tri ciklusa od po 30 minuta na protoku 200 L h^{-1} . trajanje povratnog pranja demineraliziranom vodom je 5 sekundi i zrakom 5 sekundi.

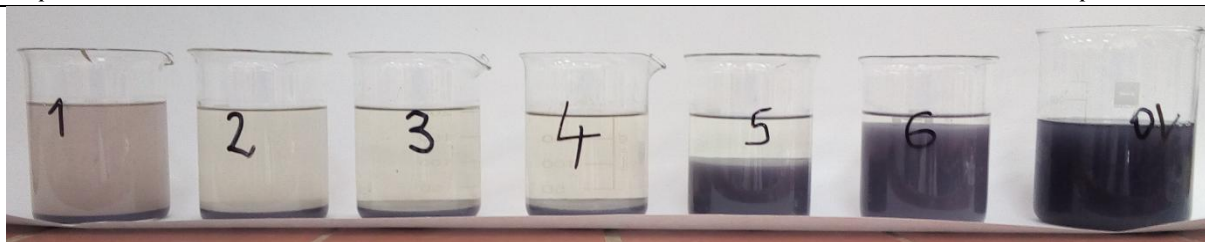
Zbog manjeg pada tlaka i fluksa, pokus sa koagulantom proveden je u 3 ciklusa od po 30 minuta na protoku od 200 L h^{-1} . Vrijeme ispiranja je isto 5 sekundi demineraliziranom vodom i 5 sekundi zrakom.

5.4.2 PRIMJENA KOAGULACIJE KAO PREDTRETMANA UF/MF

Provedeni su jar testovi za šest doza koagulanta svakog od uzoraka ispitivane vode. Korišteni koagulant je tehnički magnezijev klorid 47 % (MgCl_2). Vrijeme miješanja je 10 minuta, od čega 2 minute intenzivnog miješanja i 8 minuta miješanja pri 50 rpm. Na slikama 24 i 25 prikazani su jar testovi uzoraka otpadne vode.



Slika 24. Rezultati jar testa za uzorak otpadne vode A



Slika 25. Rezultati jar testa za uzorak otpadne vode B

Potrebna količina tehničkog magnezijevog klorida $m (MgCl_2)_{\text{teh}}$ za pojedinu dozu izračunava se iz poznatog masenog udijela $w (MgCl_2)$ u smjesi tehničkog magnezijevog klorida (jednadžba 7), potrebnoj masenoj koncentraciji $\gamma (MgCl_2)$ te poznatom volumenu otpadne vode V_{ov} .

$$w (MgCl_2) = \frac{m (MgCl_2)}{m (MgCl_2)_{\text{teh}}} \quad (\text{jedn. 7})$$

Masa čistog magnezijevog klorida $m (MgCl_2)$ može se dobiti iz jednadžbe za masenu koncentraciju magnezijevog klorida (jednadžba 8):

$$\gamma (MgCl_2) = \frac{m (MgCl_2)}{V_{\text{ov}}} \quad (\text{jedn. 8})$$

Iz jednadžbi 7 i 8 dobiva se potrebna odvaga tehničkog magnezijevog klorida $m (MgCl_2)_{\text{teh}}$ (jednadžba 9):

$$m (MgCl_2)_{\text{teh}} = \frac{m (MgCl_2)}{w (MgCl_2)} \quad (\text{jedn. 9})$$

Odvage za svaku od šest doza magnezijevog klorida dodanih u 200 mL uzorka otpadne vode A i B su u tablici 14.

Tablica 14. Odvaga za svaku od doza $MgCl_2$

Koncentracija (mg L^{-1})	Odvaga (g)
0,25	0,106
0,5	0,213
0,75	0,319
1	0,426
2,5	1,064
5	2,128

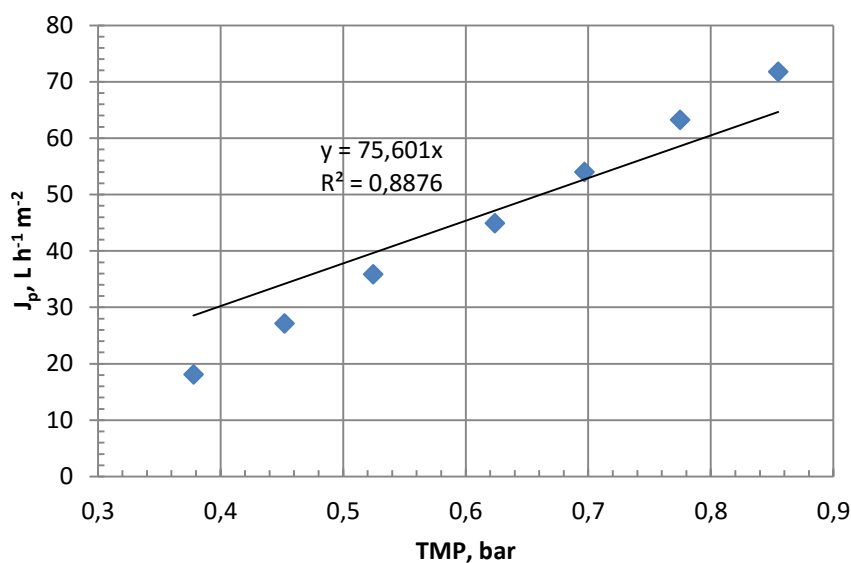
Da bi se odredila optimalna doza za UF/MF svakog od uzoraka ispitivane otpadne vode, analizirani su boja (SAC) i NPOC. Na osnovu dobivenih rezultata izabrana je doza za pokus UF/MF.

Izabrana doza za uzorak A otpadne vode je $2,5 \text{ mg L}^{-1}$, a za uzorak B je $0,25 \text{ mg L}^{-1}$.

6. REZULTATI I RASPRAVA

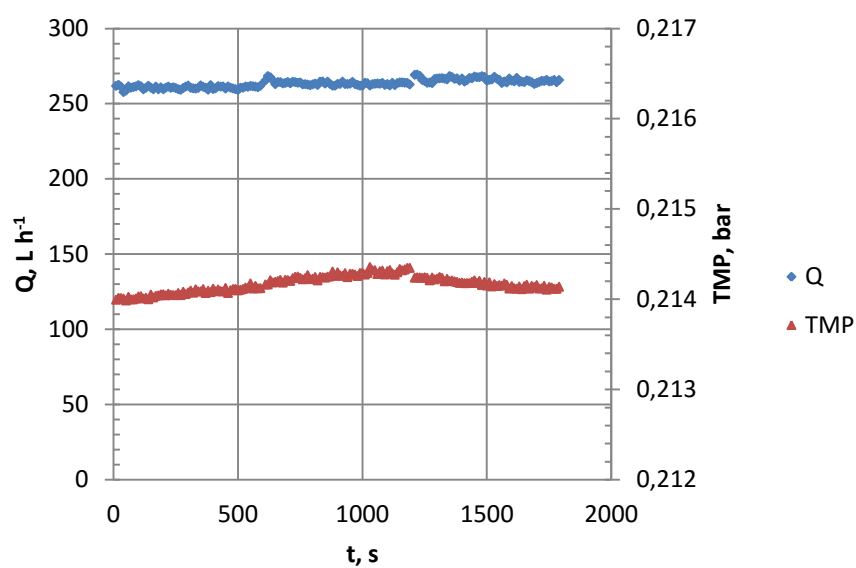
6.1 ODREĐIVANJE PERMEABILNOSTI VAKUUMSKE UF/MF MEMBRANE

Ispitivanje početne permeabilnosti membrane s obzirom na demineraliziranu vodu određeno je varijacijom protoka (fluksa) i TMP. Na temelju dobivenih rezultata može se vidjeti da je prema Darcyevom zakonu permeabilnost $75,6 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ ($R^2=0,89$) (slika 26).

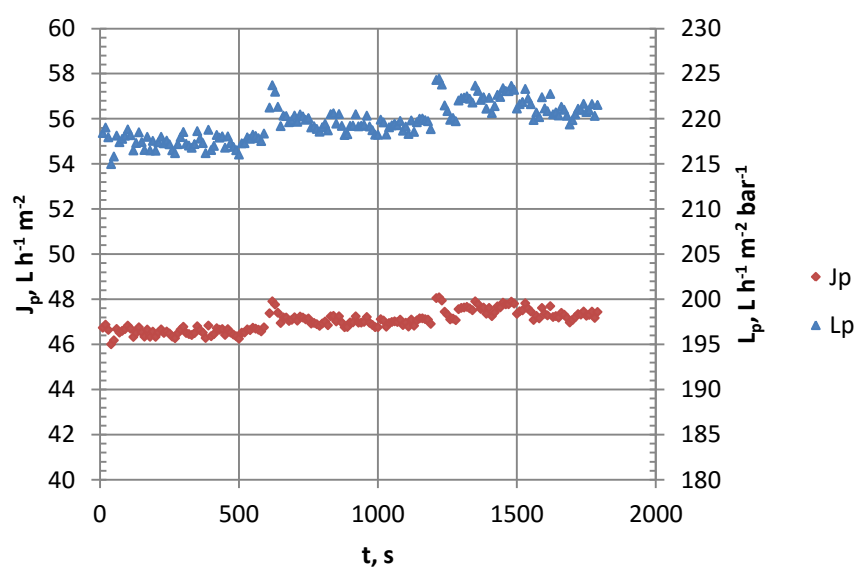


Slika 26. Permeabilnost membrane s obzirom na demineraliziranu vodu

Na slici 27 dan je prikaz eksperimentalnih podataka promjene protoka i TMP-a u vremenu. Na temelju prikazanih rezultata može se vidjeti blagi porast vrijednosti protoka i smanjenja TMP-a s vremenom. Slika 28 prikazuje blagi porast permeabilnosti i fluksa za demineraliziranu vodu za period stabilizacije membrane.



Slika 27. Promjena protoka i TMP-a u pokusu sa demineraliziranom vodom



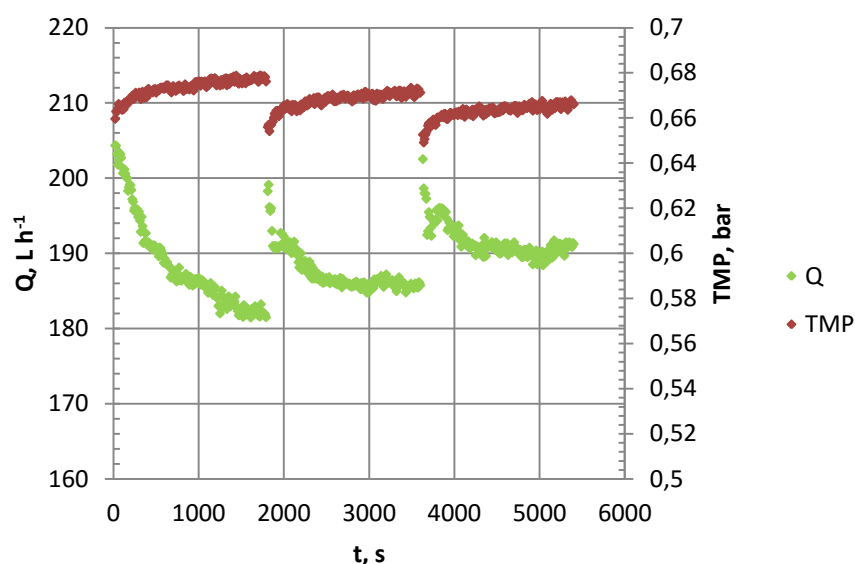
Slika 28. Promjena fluksa i permeabilnosti s obzirom na demineraliziranu vodu

6.2 ISPITIVANJE S VODOM IZ EGALIZACIJSKOG BAZENA: UZORAK A

6.2.1 OBRADA OTPADNE VODE UF/MF POSTUPKOM

Na slici u nastavku dan je prikaz promjene protoka i TMP-a u vremenu kod separacije otpadne vode (uzorak A)

Protok permeata pada sa početnih 200 L h^{-1} do 180 L h^{-1} tijekom prvog ciklusa, te u drugom i trećem dostiže gotovo potpunu regeneraciju nakon ispiranja, koja već nakon nekoliko minuta pada. Protok u drugom ciklusu nakon 8 minuta dostiže stabilnu vrijednost od 185 L h^{-1} , a u trećem ciklusu protok se stabilizira nakon 8 minuta oko 190 L h^{-1} . Pad TMP-a prati porast protoka (slika 29).

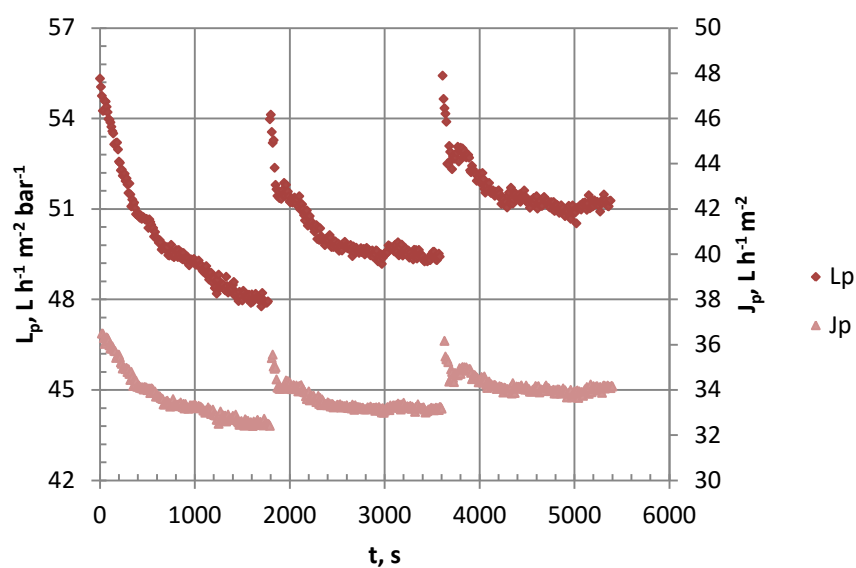


Slika 29. Protok i TMP uzorka A sirove otpadne vode

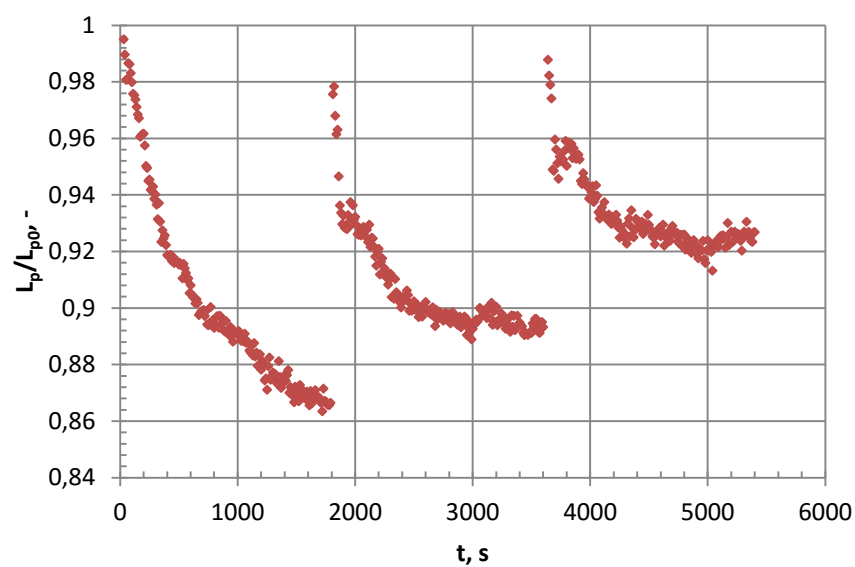
U prvom ciklusu filtracije ne postiže se stabilnost fluksa nakon 30 minuta. Usprkos velikoj regeneraciji fluksa i permeabilnosti, fluks tijekom drugog i trećeg ciklusa naglo opada u prvim minutama ciklusa, ali se i brzo stabilizira (slika 30).

Do pada protoka, fluksa i permeabilnosti dolazi zbog blokiranja pora membrane, što dovodi do porasta TMP-a.

Permeabilnost membrane s obzirom na otpadnu vodu (uzorak A) tijekom prvog ciklusa opada za 15%, te se u naredna dva ciklusa nakon povratnog pranja regenerira za gotovo 100% (slika 31). Međutim, zbog blokiranja pora membrane, naglo pada u prvim minutama ciklusa.



Slika 30. Promjena fluksa i permeabilnosti sirove otpadne vode (uzorak A)



Slika 31. Promjena i normalizirane vrijednosti permeabilnosti za uzorak A sirove otpadne vode

6.2.2 OBRADA OTPADNE VODE PRIMJENOM KOAGULACIJE I UF/MF POSTUPKA

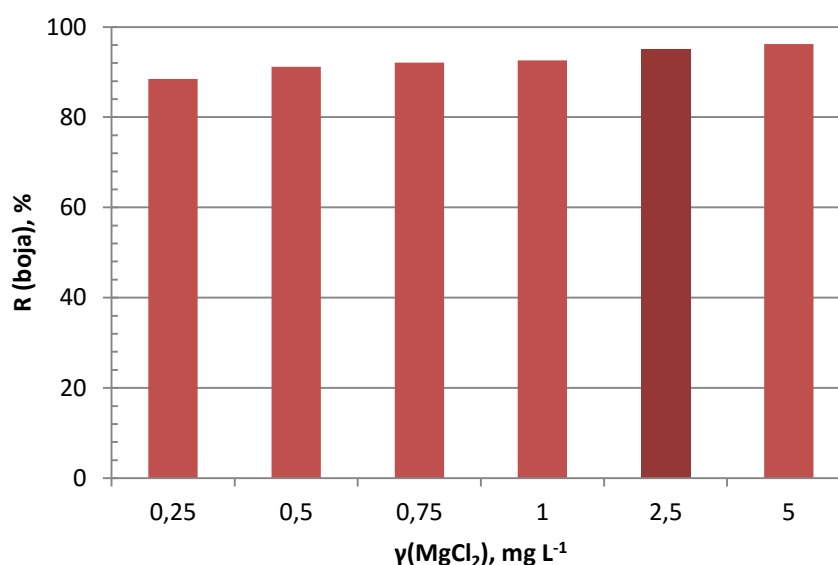
6.2.2.1 Određivanje optimalne doze koagulanta za uzorak A

Kako bi se odabrala odgovarajuća doza koagulanta, ispitano je 6 doza magnezijevog klorida jar testom. U uzorcima filtrata 0,45 μ m ispitana je vrijednost boje (SAC 436, 525, 620) i NPOC-a. Na temelju dobivenih rezultata odabrana je koncentracija magnezijevog klorida od 2,5 mg L⁻¹. Koncentracijom koagulanta od 5 mg L⁻¹ je uklonjeno najviše NPOC-a i boje, ali je zbog male razlike u postotcima uklonjenih tvari uz dvostruko veću koncentraciju (manje od 1,5 % NPOC-a i boje) izabrana koncentracija od 2,5 mg L⁻¹. Rezultati ispitanih parametara za provedene jar testove dani su u tablici 15.

Tablica 15. Rezultati provedenog jar testa uzorka otpadne vode A

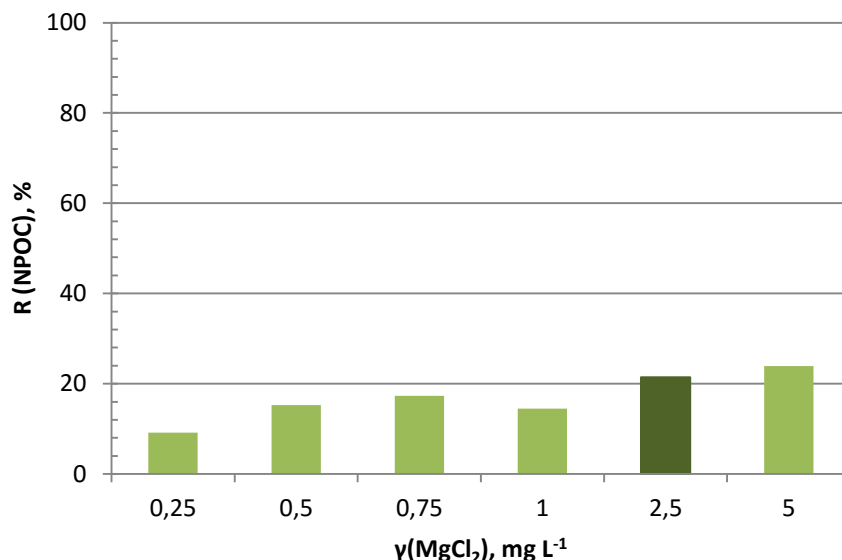
γ , mg L ⁻¹	NPOC, mg L ⁻¹	R (NPOC), %	Boja	R (Boja), %
0,25	172,15	9,18	0,03885	88,47
0,5	160,65	15,25	0,029706	91,19
0,75	156,8	17,28	0,026621	92,10
1	162,05	14,51	0,025029	92,57
2,5	148,9	21,45	0,017125	94,92
5	144,25	23,90	0,012717	96,23
Sirova 0,45	189,55	-	0,337083	-

Učinkovitost uklanjanja boje pri svim ispitanim koncentracijama je iznad 88 % (slika 32), a najviši stupanj separacije NPOC-a od 24 % je postignut uz dozu od 5 mg L⁻¹ o (slika 33).



Slika 32. Stupanj separacije boje prilikom određivanja optimalne koncentracije koagulanta

Odabranom koncentracijom koagulanta je uklonjeno 2,5-6,5% više boje od doza 0,25-1 mg L⁻¹, i 4-12% više NPOC-a u odnosu na iste koncentracije.

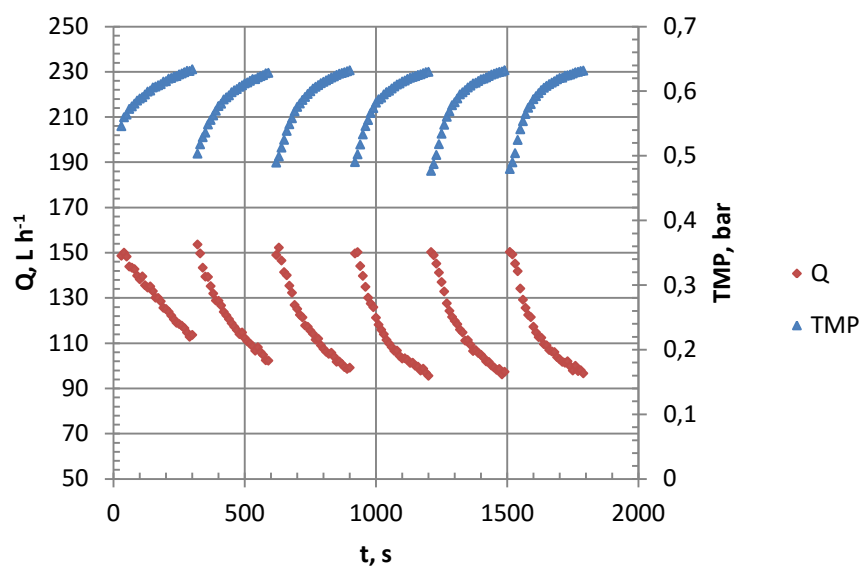


Slika 33. Stupanj separacije NPOC-a prilikom određivanja optimalne koncentracije koagulanta

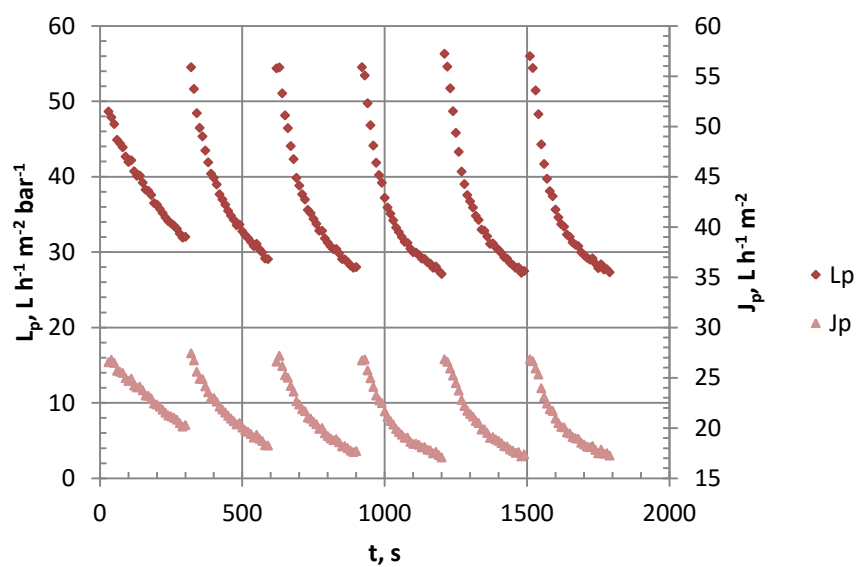
6.2.2.2 UF/MF pokus

Nakon određene optimalne doze koagulanta, proveden je pokus UF/MF, a rezultati su prikazani na slikama u nastavku. Protok zbog velike količine nastalog mulja naglo pada, i ne dolazi do stabilizacije, a tlak raste (slika 34). Vrijednosti fluksa i permeabilnosti također naglo padaju (slika 35). Do naglog pada vrijednosti protoka, odnosno fluksa, rasta TMP-a a time i pada permeabilnosti dolazi zbog intenzivnog blokiranja pora uzrokovano velikom količinom koaguliranih flokula koje su nastale uz dodatak koagulanta.

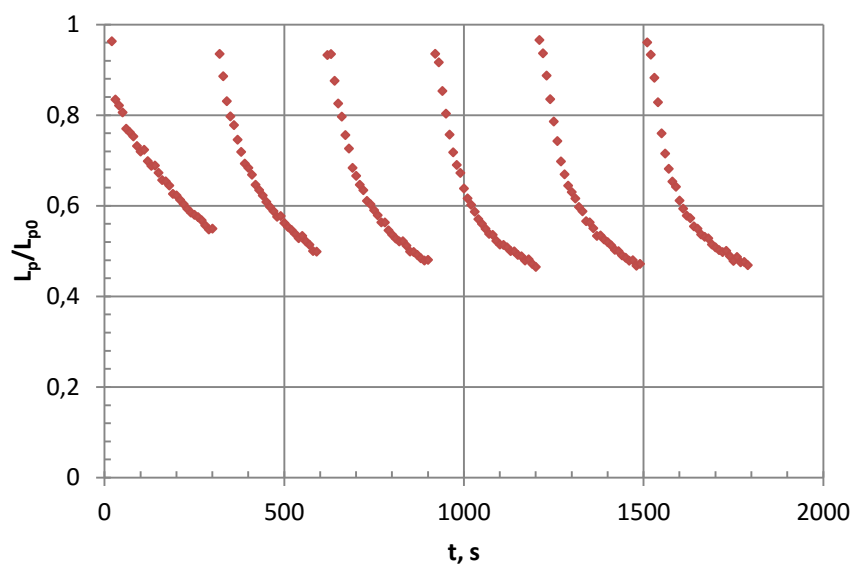
Regeneracija permeabilnosti nakon ispiranja je u svim ciklusima gotovo potpuna, ali tijekom svakog ciklusa od 5 minuta dolazi do pada od skoro 50% u odnosu na početnu vrijednost (slika 36).



Slika 34. Protok i TMP za uzorak A s koagulantom



Slika 35. Permeabilnost i fluks za uzorak A s koagulantom



Slika 36. Promjena i normalizirane vrijednosti permeabilnosti membrane za uzorak A s koagulantom

6.2.3 UČINKOVITOST SEPARACIJE NAKON UF/MF I KOAGULACIJE

Pad permeabilnosti je nakon svakog ciklusa preko 7–51 % (tablica 16). Pad permeabilnosti je veći u obradi vode s dodatkom koagulanta (42–52 %) zbog brzog blokiranja pora uslijed velike količine nastalih flokula.

Tablica 16. Pad permeabilnosti membrane nakon pokusa sa uzorkom A otpadne vode

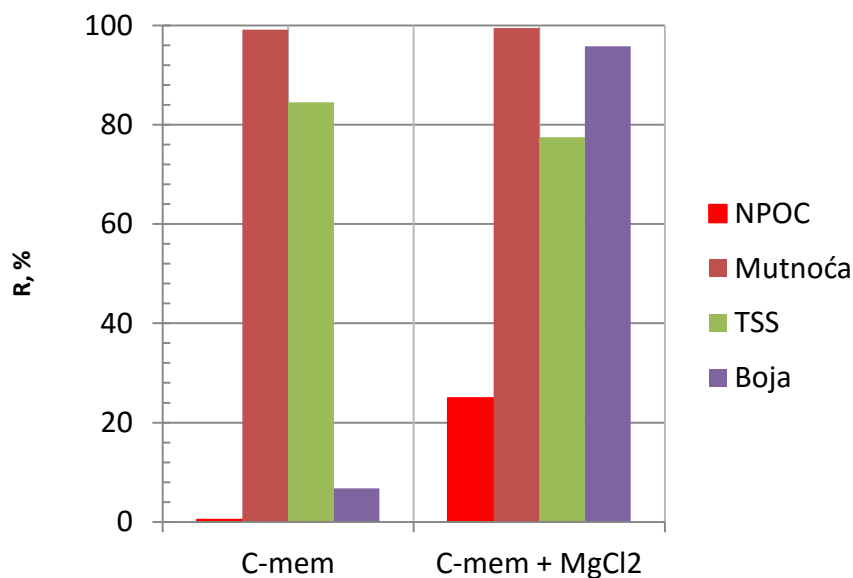
Uzorak	Ciklus	$L_{p,poč},$ $mg\ L^{-1}$	$L_{p,kraj},$ $mg\ L^{-1}$	Pad permeabilnosti, %
C-mem	1	55	48	12,73
	2	54	49	9,26
	3	55	51	7,27
C-mem + koagulant	1	56	32	42,86
	2	56	29	48,21
	3	54	27	50,00
	4	54	28	48,15
	5	56	28	50,00
	6	56	27	51,79

Vrijednost pH se ne mijenja tijekom ciklusa, i ostaje izrazito lužnata (iznad 12). Električna vodljivost opada dodatkom koagulanta (tablica 17). Uklanjanje mutnoće je preko 99% i bez dodatka koagulanta.

Tablica 17. Rezultati ispitanih vrijednosti nakon pokusa sa uzorkom A

Parametar	Uzorak A	C-mem	C-mem + MgCl ₂
NPOC, mg L ⁻¹	238,4	237,4	178,9
R (NPOC), %		0,42	24,96
Mutnoća, NTU	27,9	0,243	0,150
R (Mutnoća), %		99,13	99,46
El. vodljivost, mS cm ⁻¹	30,5	32,1	23,5
pH vrijednost	12,94	12,79	12,58
TSS mg L ⁻¹	27,71	4,30	6,25
R (TSS), %		84,49	77,45
Boja *	0,34	0,32	0,01
R (Boja)** , %		6,78	95,80
*filtrat 0,45 µm			
** u odnosu na filtrat 0,45 µm			

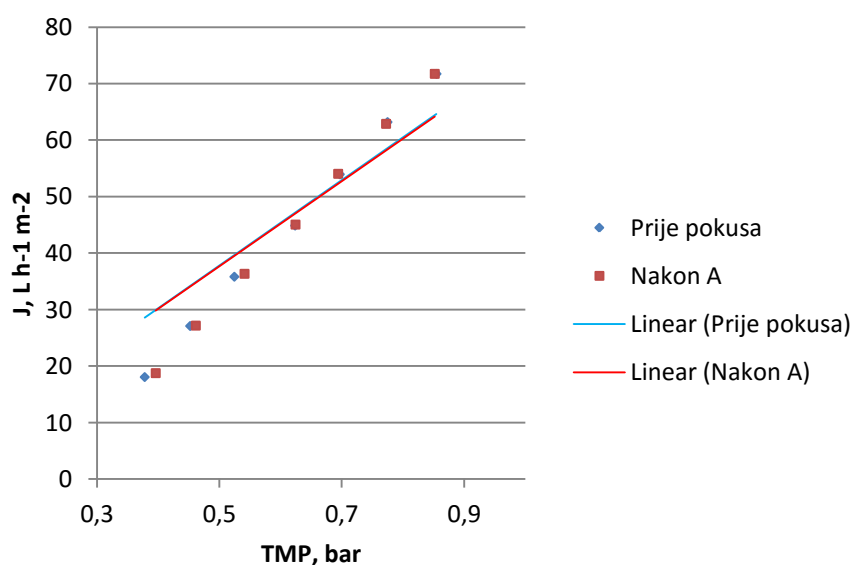
Primjenom koagulanta u predtretmanu UF/MF uklonjeno je 24 % više NPOC-a i 90 % više boje (slika 38). Suspendirane tvari su dodatkom koagulanta porasle za 7 % u odnosu na filtrat C-mem bez koagulanta. Predobrada otpadne vode magnezijevim kloridom se dokazala potrebnom jer je uklonjeno za 89 % više boje uz dodatak koagulanta i za 24,5 % više NPOC-a u odnosu na samu filtraciju.



Slika 37. Usporedba uklonjenih vrijednosti NPOC, mutnoće, TSS i boje uzorka otpadne vode A

6.2.4 PERMEABILNOST MEMBRANE NAKON POKUSA S UZORKOM A

Nakon UF/MF pokusa bez dodatka i s dodatkom magnezijevog klorida ispitana je permeabilnost membrane s obzirom na demineraliziranu vodu kako bi se procijenio intenzitet blokiranja pora. Permeabilnost membrane s obzirom na demineraliziranu vodu nakon svih pokusa s uzorkom A otpadne vode se vraća preko 99 % (slika 38).



Slika 38. Permeabilnost s obzirom na demineraliziranu vodu prije i nakon pokusa s uzorkom A

U tablici 18 dani su vrijednosti permeabilnosti i R^2 prema jednadžbi 10.

$$y = L_p \cdot x \quad (\text{jedn. 10})$$

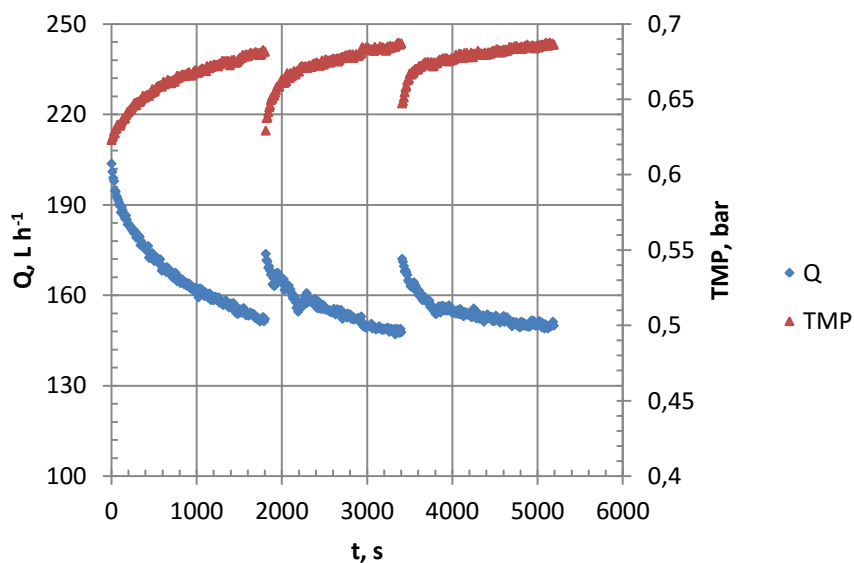
Tablica 18. Vrijednosti permeabilnosti R^2 prije i nakon pokusa sa uzorkom A

Pokus	L_p	R^2
Prije pokusa	75,601	0,8876
Nakon pokusa A	75,273	0,8701

6.3 ISPITIVANJE S VODOM IZ EGALIZACIJSKOG BAZENA: UZORAK B

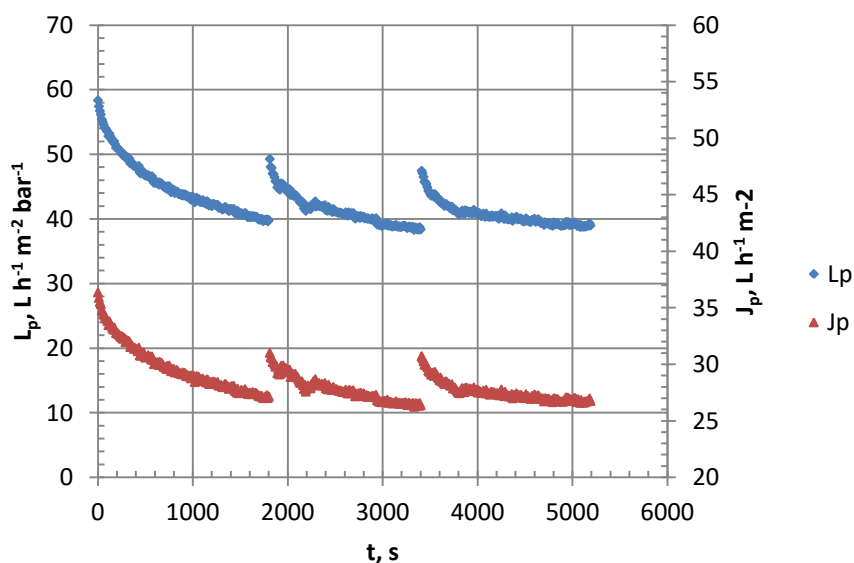
6.3.1 OBRADA OTPADNE VODE UF/MF POSTUPKOM

Nakon završenog ispitivanja sa uzorkom A i stabilizacijom u odnosu na demineraliziranu vodu, proveden je pokus sa uzorkom B sirove otpadne vode. Na slici 39 vidi se da protok i TMP tijekom prvog ciklusa ne stabiliziraju. Tek tijekom drugog i trećeg ciklusa protok se stabilizira na oko 150 L h^{-1} . TMP se stabilizira s protokom tijekom drugog i trećeg ciklusa.



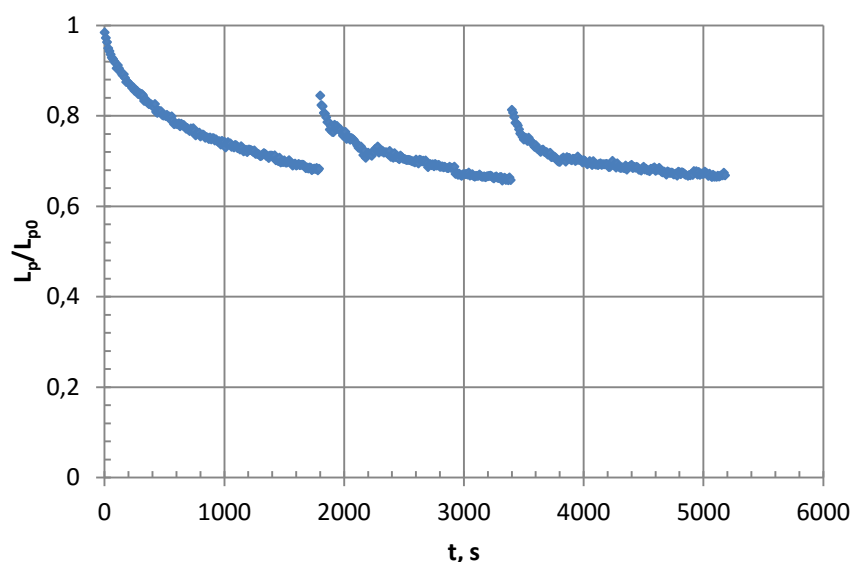
Slika 39. Promjena protoka i TMP-a za uzorak B otpadne vode

Fluks i permeabilnost se stabiliziraju tijekom drugog i trećeg ciklusa (slika 40). Regeneracija permeabilnosti i fluksa je mala, i opada tijekom svakog od ciklusa.



Slika 40. Promjena permeabilnost i fluksa tijekom ciklusa za uzorak B otpadne vode

Tijekom prvog ciklusa, permeabilnost membrane opada za više od 30 % (slika 41). Povrat permeabilnosti nakon povratnog pranja membrane je 84 % nakon prvog, i 81 % nakon drugog ispiranja. Permeabilnost nakon drugog i trećeg ciklusa opada za 35 %.



Slika 41. Promjena i normalizirane vrijednosti permeabilnosti za uzorak B otpadne vode

Povrat permeabilnosti tijekom ciklusa sa sirovom otpadnom vodom uzoraka B je mali zbog velike količine suspendiranih tvari u ovom uzorku.

6.3.2 OBRADA OTPADNE VODE PRIMJENOM KOAGULACIJE I UF/MF POSTUPKA

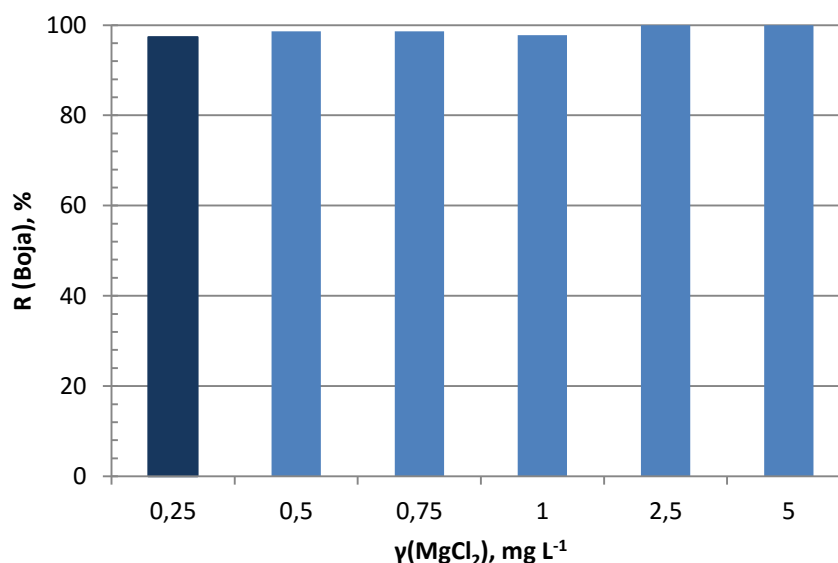
6.3.2.1 Određivanje optimalne doze koagulanta za uzorak B

Za određivanje optimalne doze koagulanta, ispitano je 6 doza magnezijevog klorida. Uzorci filtrata su ispitani na boju (SAC 436, 525 i 620) i NPOC. Temeljem ovih rezultata, odabrana koncentracija koagulanta je $0,25 \text{ mg L}^{-1}$. Koncentracijama $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ i 5 mg L^{-1} je uklonjena sva boja, ali je najmanjom koncentracijom uklonjeno najviše NPOC-a (tablica 19).

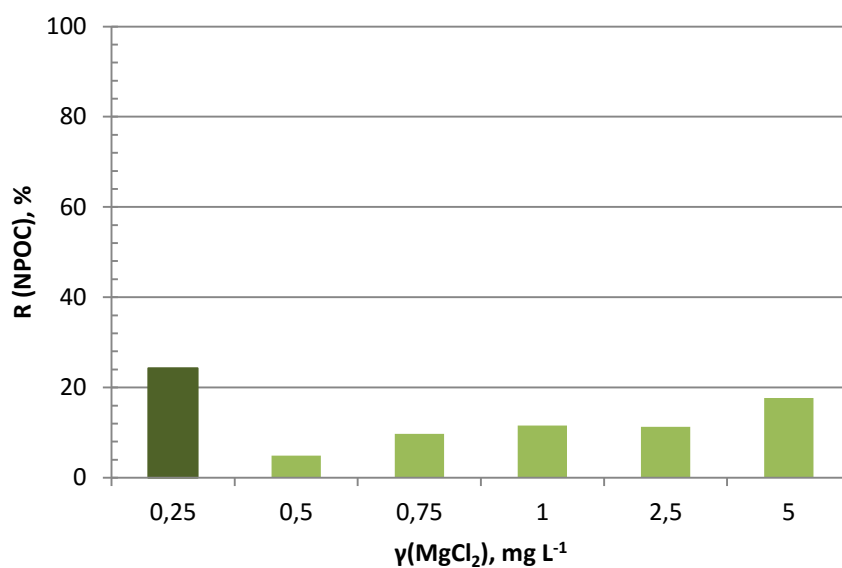
Tablica 19. Rezltati provedenog jar testa na uzorku B otpadne vode

$\gamma, \text{mg L}^{-1}$	NPOC, mg L^{-1}	R (NPOC), %	Boja	R (Boja), %
0,25	124,83	24,29	0,030315	97,34
0,5	156,78	4,91	0,016177	98,58
0,75	148,88	9,70	0,015536	98,64
1	145,83	11,55	0,025482	97,77
2,5	146,28	11,28	0	100,00
5	135,78	17,65	0	100,00
Sirova 0,45	164,88	-	1,141385	-

Na slici 42 se vidi da je dozom koagulanta od $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ uklonjeno najmanje boje, ali je taj postotak za 3% manji uz 10-20 puta manju koncentraciju koagulanta u odnosu na doze $2,5$ i 5 mg L^{-1} . Najviše uklonjenog NPOC-a je postignuto najmanjom koncentracijom (slika 43), i to 6-19 % više nego svim ostalim koncentracijama koagulanta.



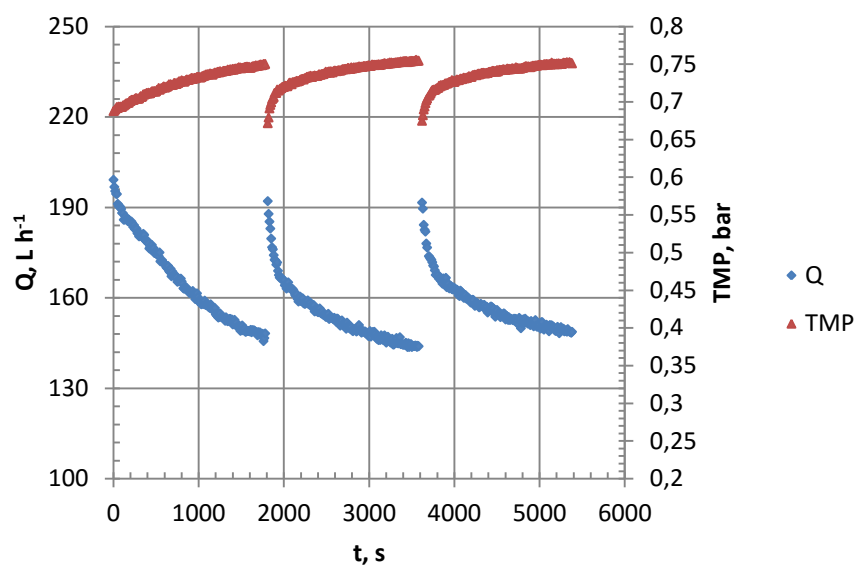
Slika 42. Stupanj separacije boje prilikom određivanja optimalne koncentracije koagulanta za uzorak B



Slika 43. Stupanj separacije NPOC-a prilikom određivanja koncentracije koagulanta za uzorak B otpadne vode

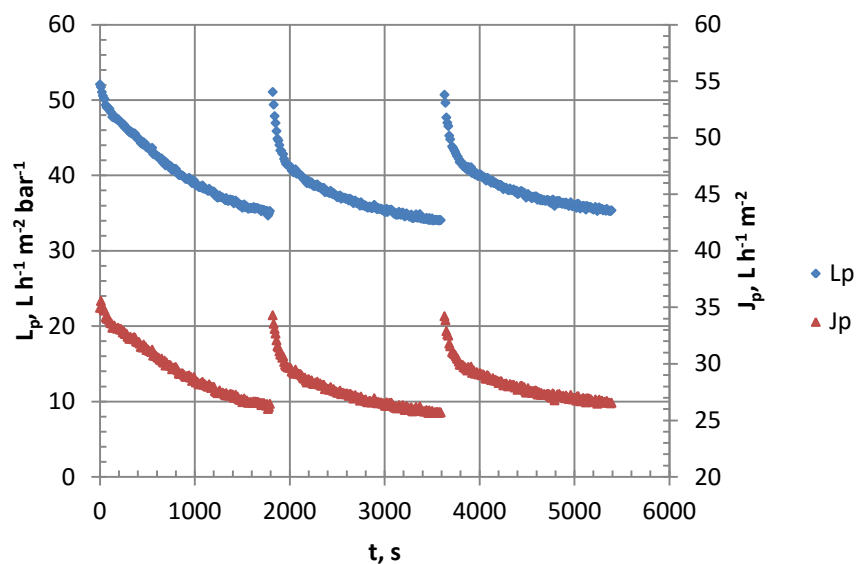
6.3.2.2 UF/MF pokus

Nakon određivanja optimalne doze, provedeno je ispitivanje uzorka B uz dodatak koagulanta. Protok opada tijekom prvog ciklusa od početnih 200 L h^{-1} do 145 L h^{-1} (slika 44). Nakon povratnog pranja membrane, protok se vraća na 190 L h^{-1} , ali u prvim minutama drugog i trećeg ciklusa pada na 170 L h^{-1} . TMP rastom prati promjene pada protoka.



Slika 44. Vrijednosti protoka i TMP-a za uzorak B s koagulantom

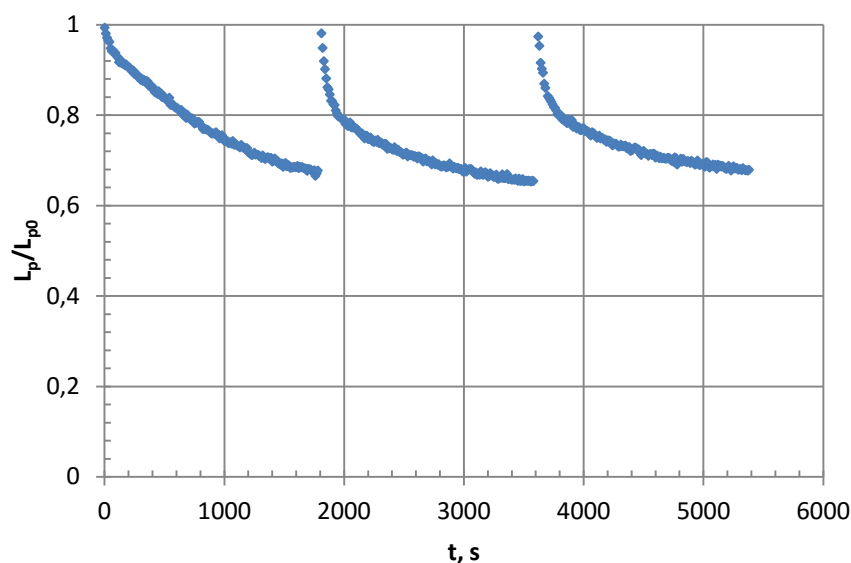
Permeabilnost i fluks opadaju nakon prvog ciklusa i ne sabiliziraju se (slika 45). Tek u drugom i trećem ciklusu je primjetna njihova stabilizacija. Fluks nakon povratnog pranja se gotovo vraćaju na početnu vrijednost, ali uslijed intenzivnog blokiranja pora naglo padaju na početku drugog i trećeg ciklusa.



Slika 45. Permeabilnost i fluks za uzorak otpadne vode B s koagulantom

Permeabilnost tijekom prvog ciklusa opada za 32% (slika 46). Nakon povratnog pranja između svakog od ciklusa, permeabilnost se vraća na 98% od početne. Taj povrat naglo pada

u prvim minutama drugog i trećeg ciklusa, te na kraju drugog ciklusa pada za 35% od početnog i za 33% nakon trećeg ciklusa.



Slika 46. Normalizacija permeabilnosti za uzorak B otpadne vode s koagulantom

6.3.3 UČINKOVITOST SEPARACIJE NAKON UF/MF I KOAGULACIJE

Pad permeabilnosti je manji nakon svakog ciklusa sa sirovom vodom, što znači da je došlo do stabilizacije permeabilnosti membrane, a ujedno početne permeabilnosti opadaju (tablica 20). U ciklusima uzorka B s koagulantom ne dolazi do stabiliziranja permeabilnosti, i pad permeabilnosti iznosi 31–33 %.

Tablica 20. Pad permeabilnosti nakon ciklusa sa otpadnom vodom uzorka B

Uzorak	Ciklus	$L_{p,poč}$, mg L^{-1}	$L_{p,poč}$, mg L^{-1}	Pad permeabilnosti, %
C-mem	1	58	40	31,03
	2	49	39	20,41
	3	47	39	17,02
C-mem + koagulant	1	52	35	32,69
	2	51	34	33,33
	3	51	35	31,37

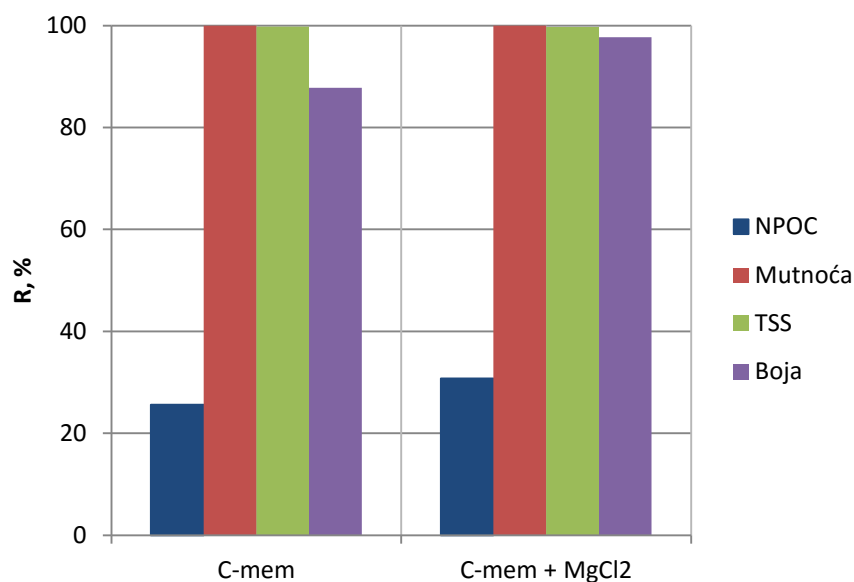
Vrijednost pH je izrazito lužnata za sve uzorke (preko 12). Električna vodljivost raste s dodavanjem koagulanta (tablica 21).

Tablica 21. Ispitane vrijednosti tijekom pokusa sa uzorkom B otpadne vode

Parametar	Uzorak B	C-mem	C-mem + MgCl ₂
NPOC, mg L ⁻¹	218,25	162,325	151,15
R (NPOC), %	-	25,62	30,74
Mutnoća, NTU	1603	0,134	0,098
R (Mutnoća), %	-	99,992	99,994
El. vodljivost, mS cm ⁻¹	23,3	22,6	31,4
pH vrijednost	12,90	12,83	12,79
TSS mg L ⁻¹	2165	4,25	6,00
R (TSS), %	-	99,80	v
Boja *	1,14	0,14	0,03
R (Boja)** , %	-	87,78	97,70
*filtrat 0,45 µm			
** u odnosu na filtrat 0,45 µm			

Dodavanjem koagulant je za 5 % uklonjeno više NPOC-a i za 10 % više boje (slika 47). Uklonjeno je preko 99 % suspendiranih tvari iz otpadne vode, ali je dodatkom koagulant uklonjeno neznatno manje. Mutnoća je uklonjena skoro 100 %.

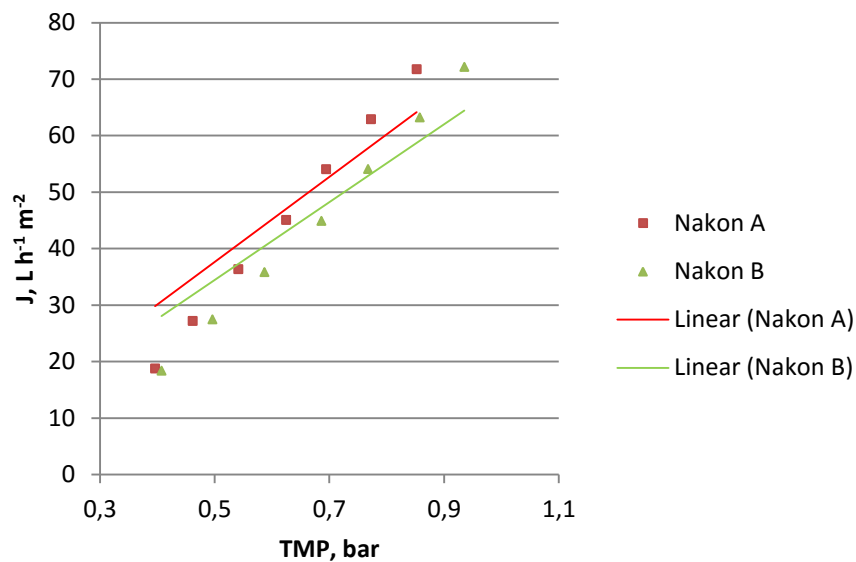
Predobrada otpadne vode koagulacijom-flokulacijom se dokazala učinkovitom.



Slika 47. Usporedba vrijednosti NPOC, mutnoće, TSS i boje s i bez predobrade koagulantom

6.3.4 PERMEABILNOST MEMBRANE NAKON POKUSA S UZORKOM B

Permeabilnost membrane nakon pokusa sa uzorkom B otpadne vode niža je za 8 % u odnosu na permeabilnost pokusa sa uzorkom A (slika 48).



Slika 48. Permeabilnost u odnosu na demineraliziranu vodu nakon pokusa s uzorcima A i B

U tablici 22 dane su vrijednosti permeabilnosti i R^2 prema jednadžbi 10 za stabilizaciju prije i poslije pokusa s otpadnom vodom B.

Tablica 22. Vrijednosti permeabilnosti i R^2 prije i nakon pokusa sa uzorkom B

Pokus	L_p	R^2
Nakon pokusa A	75,273	0,8701
Nakon pokusa B	68,94	0,8919

7. ZAKLJUČAK

Tekstilna industrija je industrija s najviše opterećenom otpadnom vodom i troši velike količine vode. Tijekom mehaničke obrade tekstila, odnosno, formiranju vlakana iz sirovina, nema velikih količina otpadne vode, dok se u procesima mokre obrade koriste velike količine vode i kemikalija. Otpadna voda se mora obraditi prije ispuštanja u okoliš, što je propisano raznim zakonima i propisima.

Membranske tehnologije pripadaju skupini novih tehnologija ali rezultati pokazuju mogućnosti njihove primjene kao tehnologije prvog izbora prilikom pročišćavanja otpadnih voda, te za regeneraciju bojila i pomoćnih kemikalija. Prednosti membranskih tehnologija su: jednostavna primjena, smanjena potrošnja kemikalija, mogućnost dobivanja produkta željene kvalitete, potpuna automatizacija, i praćenje rada u dužim vremenskim periodima. U kombinaciji membranskih separacijskih postupaka sa biološkom obradom i procesa koagulacije-flokulacije postiže se visok učinak uklanjanja onečišćenja prije obrade otpadne vode.

Primjenom UF/MF membrane uklonjeno je 0,5 % NPOC-a, 99 % mutnoće, 85 % ukupnih suspendiranih tvari i 7 % boje iz uzorka A otpadne vode. Iz uzorka B primjenom UF/MF membrane uklonjeno je 26 % NPOC-a, 99 % mutnoće, preko 99 % suspendiranih tvari i 88 % boje. Primjenom koagulacije-flokulacije prije filtracije, uklonjeno je 25 % NPOC-a i 96 % boje uzorka A otpadne vode i 31 % NPOC-a i 98 % boje.

Povećanje stupnjeva separacije i ispitanih parametara pokazuje opravdanost primjene koagulacije-flokulacije magnezijevim kloridom kao predtretmana UF/MF.

Nisu zabilježene promjene vrijednosti permeabilnosti s obzirom na demineraliziranu vodu nakon provedenih pokusa UF/MF s dodatkom i bez dodatka koagulantu s obzirom na permeabilnost određenu prije provođenja pokusa.

Kao posljedica koagulacije kao produkt nastaje mulj koji sadrži uklonjene suspendirane i organske tvari i bojila, koji je potrebno adekvatno zbrinuti.

LITERATURA

- [1] V. Buscio, M. Crespi, C. Gutiérrez-Bouzán; Application of PVDF ultrafiltration membranes to treat and reuse textile wastewater; Desalination and Water Treatment; Institut d'Investigació Tèxtil i Cooperació Industrial de Terrassa (INTEXTER), Universitat Politècnica de Catalunya-BarcelonaTech (UPC); Terrassa, Spain; 2015.
- [2] Venceslau M. Correia , Tom Stephenson, Simon J. Judd; Characterisation of textile wastewaters - a review, Environmental Technology; School of Water Sciences , Cranfield University , Bedford, UK; 2008.
- [3] B. Ramesh Babu, A.K. Parande, S. Raghu, and T. Prem Kumar; Cotton Textile Processing: Waste Generation and Effluent Treatment; The Journal of Cotton Science; 2007.
- [4] AE Ghaly, R Ananthashankar, M Alhattab, VV Ramakrishnan; Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review; Chemical Engineering & Process Technology; 2014.
- [5] J. Yang, C. Park, D. Lee, S. Kim; Recovery of Caustic Soda in Textile Mercerization by Combined Membrane Filtration; 2007.
- [6] S.R.Karmakar; Chemical Technology in the Pre-Treatment Processes of Textiles; Textile science and Technology 12; 1999.
- [7] http://dyes.fibre2fashion.com/15106806/reactive-dyes_buyers.html; 1.7.2016.
- [8] Kamaljit Singh, Sucharita Arora; Removal of Synthetic Textile Dyes From Wastewaters A Critical Review on Present Treatment Technologies; Critical Reviews in Environmental Science and Technology; 2011.
- [9] <http://www.ceramic-flat-membrane.com/introduction.html>; 3.7.2016.
- [10] <http://www.gea.com/global/en/products/spiral-membrane.jsp>; 3.7.2016.
- [11] http://www.performancechemicals.basf.com/ev/internet/watersolutions/en/membrane_technology/index; 3.7.2016.
- [12] Dobrović, S; Podloge sa predavanja iz kolegija Voda, gorivo i mazivo; Fakultet strojarstva i brodogradnje; Zagreb; 2015.
- [13] <http://www.eco-web.com/edi/090714.html>; 3.7.2016.
- [14] Zongping Wang, Miaomiao Xue, Kai Huang, Zizheng Liu; Textile Dyeing Wastewater Treatment; Huazhong University of Science and Technology, China
- [15] <http://chemistry.tutorvista.com/physical-chemistry/flocculation.html>; 1.7.2016.

[16] Akshaya Kumar Verma, Rajesh Roshan Dash, Puspendu Bhunia; A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters; Journal of Environmental Management; 2011.

PRILOZI

- I. CD-R disc